Universität Ulm

Arbeitsgruppe

Laseranwendungen in der Chemie

Untersuchungen an Hochtemperaturmolekülen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt

von

Peter Klose

aus

Aalen

2006

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. K.-D. Spindler
1. Gutachter:	Prof. Dr. H. Jones
2. Gutachter:	Prof. Dr. G. Taubmann
Tag der Promotion:	

Daniela, Eva und Felix

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

2C-REMIPI	Two colour-REMPI
AIE	Adiabatic ionization potential
BBO	β-Bariumborat
CD*A	Cäsiumdideuteriumarsenat
CVD	Chemical vapor deposition
cw	Continuous wave
DMF	Dipole moment function
Excimer	Excited dimer
Exciplex	Excited complex
FTIR	Fourier transform infrared
FWHM	Full Width at Half Maximum = Halbwertsbreite auf halber Signalhöhe
HVPE	Halide vapor phase epitaxy
KD*P	Kaliumdideuteriumphosphat
LASER	Light amplification by stimulated emission of radiation
LCVD	Laser vapor deposition
LIF	Light induced fluorescence
MBER	Molecular beam electronic resonance
MCP	Multi channel plate, micro channel plate
MPA	Multi photon absorption
MPI	Multi photon ionization
PI	Photoionisation
Q-switch	Güteschaltung
REMPI	Resonance enhanced multi photon ionization
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TOF-MS	Time of flight-mass spectrometry
UV	Ultraviolett
VPE	Vapor phase epitaxy
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
ZEKE	Zero energy kinetic electron

A. Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vornehmlich zweiatomige Hochtemperaturmoleküle in der Gasphase untersucht. Dabei handelt es sich einerseits um instabile Metallhydride, die erst bei hohen Temperaturen – im Plasma einer Entladung bzw. in einem konventionellen Ofen – entstehen und andererseits um hochschmelzende Substanzen wie beispielsweise Metallhalogenide. Im Vergleich zum Grundzustand sind die spektroskopischen Informationen über die elektronischen Zustände dieser Moleküle spärlich und nicht sehr genau. Neben grundlegendem Interesse sind diese Informationen besonders bei den Übergangsmetallhalogeniden in der Halbleiterherstellung auch von technischer Bedeutung.

Seit der Entwicklung von leistungsstarken durchstimmbaren Lasern, steht mit der REMPI-Spektroskopie eine Methode zur Verfügung, die den konventionellen Untersuchungsmethoden im sichtbaren und im UV-Bereich an Auflösung überlegen ist. Durch ihre sehr hohe Nachweisempfindlichkeit ist es mit dieser Methode prinzipiell möglich sehr geringe Mengen zu detektieren. Neben der Frequenzinformation ist auch die Massenselektivität dieser Methode nötig um, bei den recht unspezifischen Darstellungsmethoden für die Moleküle, die Zielsubstanz eindeutig identifizieren zu können. Durch die Technik des Überschallmolekularstrahls sollen die erzeugten instabilen Moleküle bei der Expansion ins Vakuum stabilisiert werden.

Da die REMPI-Spektroskopie ein gepulstes Experiment erfordert und die untersuchten Moleküle unter zum Teil extremen Bedingungen (Temperatur, Entladung) entstehen, war, mangels kommerziell erhältlicher Alternativen, die Entwicklung von verschiedenen, an die Experimente angepassten, Düsen erforderlich. Neben der Probenerzeugung galt der zweite Schwerpunkt der Verbesserung des Experiments. Mit Hilfe der Einfarben REMPI lassen sich elektronisch angeregte Zustände und die zugehörigen Schwingungsübergänge der Moleküle untersuchen. Die Zweifarben REMPI Technik ermöglicht die Bestimmung des adiabatischen Ionisierungspotentials und, unter günstigen Voraussetzungen, die Untersuchung von elektronischen Zuständen des Molekülions. Die Kombination von einem Excimer und einem Nd:YAG-gepumpten Lasersystem konnte den zur Verfügung stehenden Frequenzbereich für diese Zweifarben REMPI Experimente erweitern und war die Grundlage um, durch zeitliche Verschiebung der Laserpulse, Pump-Probe Experimente durchführen zu können. Dadurch lassen sich Zerfallsreaktionen untersuchen und bei entsprechender zeitlicher Auflösung Lebensdauermessungen der beteiligten Zustände durchführen.

Bei der Auswahl der untersuchten Substanzen wurde von Metallhydriden ausgegangen deren Darstellung in der Arbeitsgruppe aus Untersuchungen im infraroten Spektralbereich bekannt ist und für die REMPI Experimente angepasst werden musste. Es wurden CdH, ZnH, AlH und BaH untersucht. Bei den hochschmelzen-

den Substanzen fiel die Wahl auf Schwefel, LiCl, CuCl und InCl. Schwefel wurde als Substanz mit relativ niedrigem Schmelz- und Siedepunkt untersucht um die Entwicklung der geheizten Düse voranzutreiben, außerdem liegen für die höheren Spezies im Schwefeldampf S_3 – S_8, obwohl seit mehreren Jahrzehnten bekannt, kaum spektroskopische Informationen vor. LiCl, auch im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit Gegenstand der Untersuchung, bildet in der Gasphase Dimere, über die aber außer einer diffusen Schwingungsbande und dem Ionisierungspotential nichts bekannt ist. CuCl und InCl wurden schließlich als Übergangsmetallhalogenide untersucht, weil ihr laserinduzierter Zerfall in der LCVD zur Halbleiterherstellung technische Bedeutung hat. Eine genaue Kenntnis der elektronischen Struktur dieser Moleküle könnte helfen solche technischen Prozesse zu verstehen und damit die erzeugten Werkstoffe zu optimieren.

Im Rahmen meines Forschungsaufenthaltes am National Institute for Advanced and Interdisciplinary Research in Tsukuba, Japan kam klassische FTIR-Absorptionsspektroskopie zur Untersuchung der Hochtemperaturmoleküle zum Einsatz. Daraus resultiert der zweite Teil dieser Arbeit, in dem untersucht wurde, in wie weit eine Intensitätsanalyse des Rotationsschwingungsspektrums von LiF und LiCl zuverlässige Aussagen über die Dipolmoment Funktion der Moleküle zulässt. Besonders bei kurzlebigen Molekülen, bei denen die Konzentration nur schwierig abzuschätzen ist, ist diese Analyse oft die einzige Möglichkeit das Schwingungs-Übergangsmoment eines Moleküls zu bestimmen.

B. REMPI-Spektroskopie

Der Einsatz der resonanzunterstützten Mehrphotonenionisaton (REMPI steht für resonance enhanced multi-photon ionization [1] [2]) in der Spektroskopie wurde erst mit der Entwicklung von Lasern möglich, da Mehrphotonenprozesse sehr hohe Strahlungsdichten erfordern. Diese Methode erlaubt die Untersuchung elektronisch angeregter Zustände und unter Umständen des Ionisierungspotentials von Atomen und Molekülen. In Verbindung mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) steht eine überaus empfindliche Methode zur Verfügung, die eine massenselektive spektroskopische Untersuchung von Proben ermöglicht. Dies ist besonders bei der Untersuchung von Spezies von großem Vorteil, bei deren Herstellung Nebenprodukte mit elektronischen Übergängen im Bereich der Zielsubstanz entstehen. Außerdem lassen sich mit Hilfe von Mehrphotonenprozessen Zustände untersuchen, die aufgrund unterschiedlicher Auswahlregeln (vgl. **Anhang A** [3]) mit Einphotonenübergängen nicht zugänglich sind. Neben den erwähnten Vorteilen erlaubt diese Methode die Untersuchung von Übergängen im Vakuum-UV-Bereich, ohne den bei einem Einphotonen-Experiment nötigen großen experimentellen Aufwand. Und bei Verwendung zweier antiparallerer Lichtstrahlen können die Zielsubstanzen Doppler-frei vermessen werden.

Aufgrund des gepulsten Betriebs des Flugzeit-Massenspektrometers und den geforderten Strahlungsdichten kommen als Strahlungsquellen Pulslaser zum Einsatz.

1 Grundlagen

1.1 Mehrphotonenabsorption

Göppert-Mayer [4] postulierte bereits 1931 die Möglichkeit einer simultanen Zweiphotonen-Absorption. Dieses konnte jedoch erst mit Hilfe von Lasern als Lichtquelle in den sechziger Jahren experimentell bestätigt werden [5]. Laser können die sehr hohen Photonenintensitäten liefern, die durch die extrem kleinen Absorptionsquerschnitte der Mehrphotonenübergänge benötigt werden.

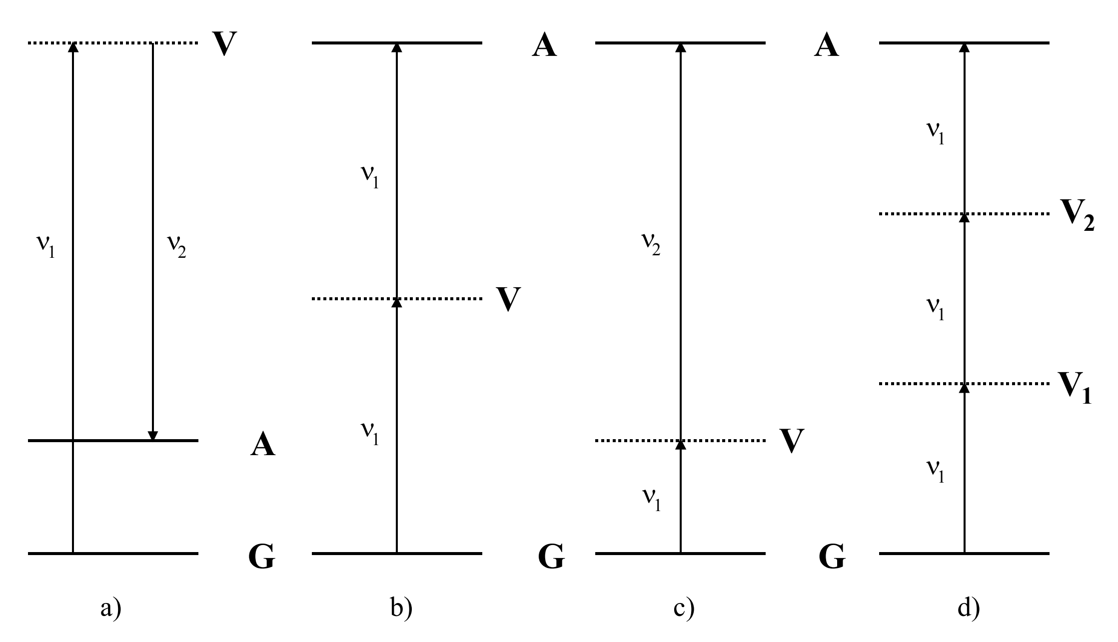


Abbildung 1: Darstellung verschiedener Mehrphotonenprozesse

In einem Mehrphotonenprozess werden von einem Teilchen mehrere Photonen gleichzeitig absorbiert. Dieser Vorgang wird durch einen mehrstufigen Absorptionsprozess, der über virtuelle Niveaus verläuft, beschrieben. **Abbildung 1** gibt einen Überblick über verschiedene Mehrphotonenprozesse. Die Teilchen befinden sich im elektronischen Grundzustand G und werden durch mehrere Photonen in den höheren elektronischen Zustand A angeregt, die gepunkteten Linien stellen ein virtuelles Niveau V dar. Das Schema a) zeigt, dass der Raman-Spektroskopie ein Zweiphotonenprozess zugrunde liegt. Die Absorption eines Photons und die gleichzeitige Emission eines Photons geringerer Energie erfolgen über ein Virtuelles Niveau. Die Schemata b) und c) stellen Zweiphotonenübergänge mit Photonen gleicher bzw. unterschiedlicher Energie über ein virtuelles Niveau V dar, während im Fall d) eine Dreiphotonenabsorption über die virtuellen Niveaus V_1 und V_2 führt.

1.2 Resonanzunterstützung

Für die Übergangswahrscheinlichkeit W, einer Absorption zweier Photonen, die vom Zustand i zum Zustand k führt, ergibt sich aus der zeitabhängigen Störungsrechnung folgender allgemeiner Zusammenhang [6]:

$$W \propto I^2 \left| \sum_j \frac{\langle i|\mu|j\rangle\langle j|\mu|k\rangle}{\omega_{ji} - \omega} \right|^2$$

mit

I	=	Intensität des Lasers
j	=	alle zwischen i und k liegenden Zustände

μ = Dipolmomentoperator

ω = Frequenz des Lasers

ω_{ji} = Frequenz des Übergangs zwischen Ausgangszustand i und einem echten Zwischenzustand j

Die Übergangswahrscheinlichkeit W des Zweiphotonenprozesses ist also proportional zum Quadrat der Intensität I der eingestrahlten Frequenz. Im Zähler des Ausdrucks stehen die Übergangsmatrixelemente der Übergänge zwischen dem Anfangszustand i, dem reellen Zwischenniveau j und dem Endzustand k. Damit diese zur Übergangswahrscheinlichkeit beitragen dürfen sie nicht Null sein, es muss sich also um erlaubte Einphotonenübergänge handeln.

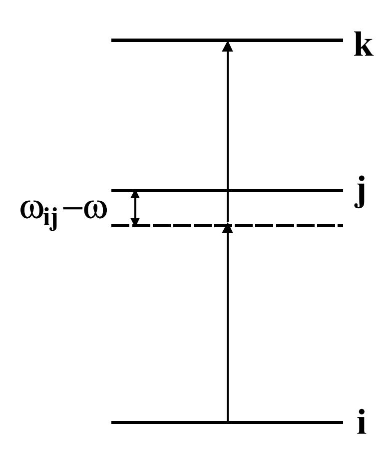


Abbildung 2: Resonanzunterstützung eines Zweiphotonenprozesses

Im Nenner des Ausdrucks steht die Differenz zwischen der Frequenz des eingestrahlten Lasers und des Energieabstands von Ausgangszustand i und Zwischenzustand j. Befindet sich die eingestrahlte Laserfrequenz weit weg von einem erlaubten Übergang ist der Nenner groß und W sehr klein. Der Zweiphotonenübergang verläuft über ein virtuelles Niveau.

Nähert sich die Laserfrequenz ω der Frequenz ω_{ji} eines erlaubten Einphotonenübergangs, geht der Nenner gegen Null und die Übergangswahrscheinlichkeit wird sehr schnell groß. Der Zweiphotonenprozess erfolgt in Resonanz mit dem Zwischenniveau j. Da das Energieniveau eines realen Zwischenzustands, ebenso wie die Wellenlänge eines Lasers, nicht unendlich scharf definiert ist, nimmt der Summand auch im Resonanzfall einen endlichen Wert an und kann nicht unendlich groß werden.

Die REMPI-Spektroskopie macht sich diese Resonanzunterstützung eines Mehrphotonensignals zur Beobachtung angeregter elektronischer Zustände zunutze.

1.3 Einfarben-REMPI

Der Nachweis einer resonanten Mehrphotonenabsorption durch eine direkte Absorptionsmessung ist aufgrund der benötigten Strahlungsintensität und der damit verbundenen Verwendung von gepulster fokussierter Laserstrahlung nur sehr schwer möglich. Als gängige Detektionsverfahren kommen daher die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und die in dieser Arbeit angewendete Ionisationsspektroskopie zum Einsatz.

Das zu untersuchende Teilchen wird bei der REMPI mit Hilfe eines Mehrphotonenprozesses ionisiert. Es kann dann entweder in einer Ionisationszelle direkt der entstandene Ionenstrom gemessen werden oder wie in diesem Aufbau verwendet, in Kombination mit einem Flugzeit-Massenspektrometer, ein massenselektiver Sekundärelektronenstrom erzeugt werden.

Man unterscheidet in der Ionisationsspektroskopie ob die Mehrphotonenionisation resonant oder nicht resonant erfolgt. Der nicht resonante Fall wird nur durch die zur Ionisierung nötige Anzahl der Photonen bezeichnet, man spricht, wie in **Abbildung 3**, von einer Zweiphotonenionisation (2-PI). Erfolgt die Ionisierung resonanzunterstützt bezeichnet man diesen Vorgang allgemein als [m+n]-REMPI, mit m = Anzahl der Photonen deren Absorption zum resonanten Zwischenzustand führen, und n = Anzahl der Photonen die zur Ionisation führen. Beispiele für einen [1+1]- bzw. [2+1]-REMPI-Prozess sind ebenfalls in **Abbildung 3** aufgeführt.

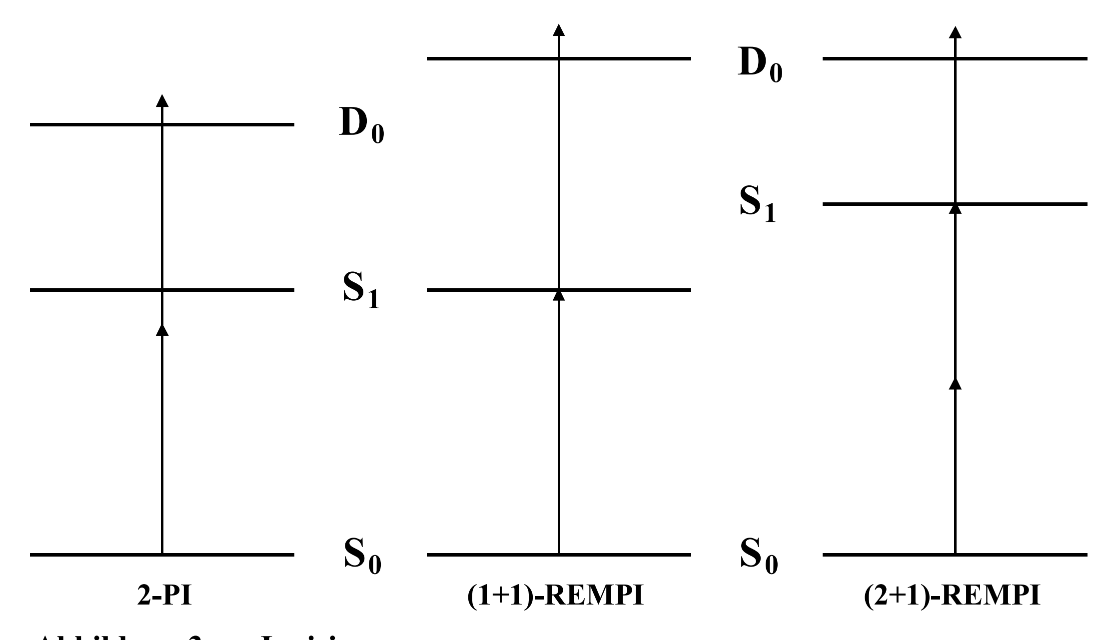


Abbildung 3: Ionisierungsprozesse

Lässt sich die Laserstrahlung durchstimmen können durch Einfarben-REMPI-Messungen elektronisch angeregte Zustände von Atomen oder Molekülen spektroskopiert werden, bei Molekülen können auch die Schwingungen dieser Zustände beobachtet werden.

1.4 Zweifarben-REMPI

Verwendet man für ein REMPI-Experiment Photonen zweier unterschiedlicher Energien, also Laserstrahlung unterschiedlicher Farbe, werden die Möglichkeiten eines Einfarben-Experiments deutlich erweitert. Ein Zweifarben-REMPI-Experiment (2C-REMPI) bietet die Möglichkeit die Überschussenergie bei dem Ionisationsprozess so gering wie möglich zu halten, was hilft die Fragmentierung eines gebildeten Molekülions zu unterdrücken. Das Zweifarben-Experiment ermöglicht jedoch vor allem die Untersuchung des Ionisationspotentials von Atomen und Molekülen, sowie die Untersuchung des elektronischen Grundzustands der dazugehörigen Ionen.

Bei der 2C-REMPI werden gleichzeitig Photonen unterschiedlicher Energie eingestrahlt und die beiden Laserstrahlen dabei auf den Ionisationspunkt fokussiert. Der erste Laser ist dabei auf den Übergang der Zielsubstanz in einen elektronisch angeregten Zustand abgestimmt, während die Frequenz des zweiten Lasers so eingestellt ist, dass die Zielsubstanz von ihrem, durch den ersten Laser besetzten, elektronisch angeregten Zustand aus ionisiert werden kann.

Wird nun der zweite Laser durchgestimmt, so tritt ein Ionensignal auf, wenn die Summe der Photonenenergien über der Ionisierungsenergie des Atoms oder Moleküls liegt. Das störende Einfarben-REMPI-Signal kann einfach durch Abschwächung der anregenden Laserstrahlung unterdrückt werden.

Bei Molekülen wird diese Ionisierungsenergie noch einmal unterschieden. Das beobachtete Ionensignal verzeichnet einen sehr starken Anstieg wenn das Ionisierungspotential eines Moleküls erreicht wird, daraus lässt sich seine adiabatische Ionisierungsenergie (AIE) bestimmen. Darunter versteht man die Energie des Übergangs aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands des neutralen Moleküls in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands des Molekülions. Die vertikale Ionisierungsenergie bezeichnet den Übergang in einen durch Franck-Condon-Faktoren bevorzugten Schwingungszustand des Molekülions.

In der Regel finden diese Ionisierungsprozesse bei REMPI-Experimenten im Bereich eines Abzugsfeldes statt, um die entstandenen Ionen zum Detektor eines MS zu transportieren und nachzuweisen. Die Energie dieses Feldes muss daher bei der Bestimmung des Ionisierungspotentials berücksichtigt werden. Dieser Energiebeitrag durch Feldionisation muss durch Extrapolation von Messungen bei verschiedener Feldstärke auf Nullfeldbedingungen bestimmt werden. Die Feldionisation (in cm^{-1}) ist proportional zu $6\sqrt{E}$ [7], mit der elektrischen Feldstärke E in V/cm.

1.5 Weiterführende Experimente

1.5.1 Pump-Probe-Experimente

Hat man die Möglichkeit die beiden Laser eines 2C-REMPI-Experiments zeitlich unabhängig voneinander anzusteuern, so lassen sich sogenannte Pump-Probe-Experimente durchführen. Wie bei der 2C-REMPI wird ein Laser benutzt um einen elektronisch angeregten Zustand der Zielsubstanz zu besetzen (Pump-Laser), während die Strahlung des zweiten Lasers nun zeitlich verzögert eingekoppelt wird, um die Eigenschaften des angeregten elektronischen Zustands abzufragen (Probe-Laser). Es lassen sich mit dieser Technik sowohl die Lebensdauer angeregter elektronischer Zustände bestimmen, als auch der zeitliche Verlauf von Zerfallsprozessen aus diesen elektronischen Zuständen verfolgen.

2 Experimentelle Voraussetzungen

Aus der gewählten Methode ergeben sich natürlich bestimmte Anforderungen an die Apparatur in der die Moleküle erzeugt und nachgewiesen werden sollen. **Abbildung 4** zeigt das Schema nach der eine REMPI-Apparatur im allgemeinen aufgebaut ist.

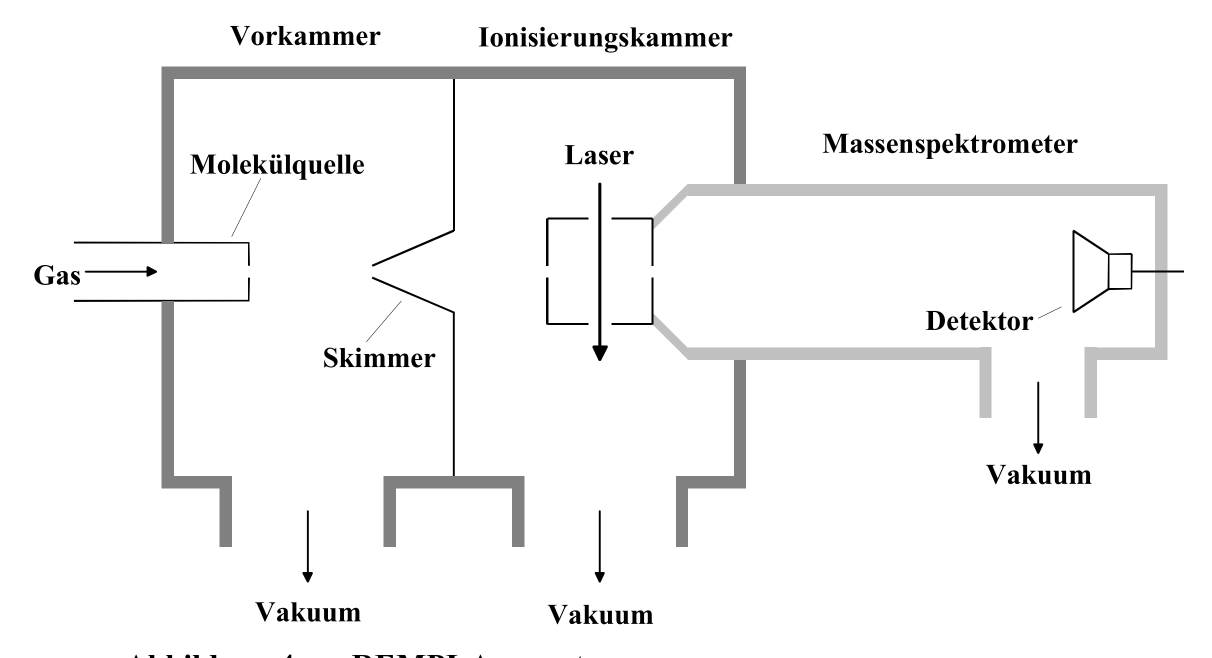


Abbildung 4: REMPI-Apparatur

Die Apparatur besteht aus einer Vorkammer in der die Moleküle erzeugt und in die Gasphase gebracht werden, diese ist über einen Skimmer mit der Kammer verbunden in der das Molekül durch die einfallende Laserstrahlung ionisiert wird und mit Hilfe eines elektrischen Feldes in das Massenspektrometer abgezogen und

dort detektiert werden kann. Der Aufbau der Apparatur wird von der Notwendigkeit bestimmt einerseits möglichst viele Moleküle der Zielsubstanz herzustellen und andererseits den Druck im Massenspektrometer so niedrig wie möglich ($< 10^{-5}$ mbar) zu halten. Um die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der vorhandenen Pumpen anzupassen wurde die Apparatur in drei Kammern unterteilt die unabhängig voneinander gepumpt wurden. In der Vorkammer wird die Probe ins Vakuum expandiert und ein Molekularstrahl erzeugt. Der Molekularstrahl gelangt über den Skimmer, eine konische Metallblende mit 2 mm Öffnung die dem Molekülstrahl entgegen gerichtet ist und aus dem Strahl nur den zentralen Teil selektiert, in die Ionisierungskammer. Dort wird die Probe ionisiert und in das Massenspektrometer beschleunigt. Bei Vakuumpumpen entsprechender Leistung kann diese Trennung auch entfallen.

Das Massenspektrometer ist meist ein Flugzeit-Massenspektrometer nach Wiley-MacLaren [8] oder ein Quadrupol-Massenspektrometer.

2.1 Probenquelle

Die Zielsubstanz muss gasförmig in die REMPI-Apparatur eingebracht werden. Dazu verwendet man eine Düsenstrahlquelle. Die gasförmige Zielsubstanz wird dabei zusammen mit einem Gas durch eine kleine Öffnung ins Hochvakuum expandiert. Nahezu die ganze Innere Energie des Gases im Reservoir wird dabei in gerichtete Translationsenergie umgewandelt. Die Geschwindigkeit der expandierten Teilchen wird bei kleinen Düsenöffnungen größer als die lokale Schallgeschwindigkeit, man spricht deshalb von einem Überschallstrahl.

2.1.1 Überschallstrahl [9]

In einem effusiven Gasstrahl in dem keine Überschallgeschwindigkeit erreicht werden kann, ist die freie Weglänge eines Teilchens, aufgrund des niedrigen Drucks im Reservoir, groß gegenüber der Düsenöffnung. Es können Stöße der Gasteilchen untereinander während der Expansion vernachlässigt werden. Wird diese freie Weglänge klein, gegenüber dem Durchmesser der Düsenöffnung d, erleiden die Teilchen Stöße während der Expansion durch die Düse. Diese Stöße sorgen dafür, dass sich bei der Umverteilung der Inneren Energie des Gases während der Expansion keine Gleichgewichtsverteilung mehr einstellen kann und das Gas Überschallgeschwindigkeit erreicht. Ob mit einer Düse ein Überschallstrahl erzeugt werden kann wird durch die Knudsen-Zahl $K_n = \lambda_0/d$ charakterisiert (mit λ_0 der mittleren freien Weglänge der Teilchen im Reservoir, und d dem Durchmesser der Düsenöffnung). Ist $K_n < 1$ erhält man einen Überschallstrahl. Für den Endwert der Teilchengeschwindigkeit in der Expansion ergibt sich dann nach Beijerinck und Verster [10]:

$$M_{Ende} = A\left[K_n^{-1}\right]^B \approx \left[P_0 d\right]^B,$$

mit

A und B	=	Konstanten des Expandierten Gases, die von seinem Adiabatenexponenten κ abhängen.
P_0	=	Druck des Gases im Reservoir vor der Expansion.
M_{Ende}	=	Machzahl für die Endgeschwindigkeit der Teilchen in der Expansion. Die Machzahl gibt das Verhältnis zwischen Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen und lokaler Schallgeschwindigkeit an.

Die Konstanten A und B wurden von Andersen et al. [11] für einen Argongasstrahl experimentell ermittelt. M_{Ende} lässt sich somit nach folgender Beziehung berechnen:

$$M_{Ende} = 1{,}17\left[K_n^{-1}\right]^{0,4} \approx \left[P_0 d\right]^{0,4}.$$

Diese Machzahl ist jedoch praktisch nicht erreichbar, da Stöße des expandierten Gases mit Restgas in der Kammer und mit der Kammerwand die Einstellung der theoretisch berechneten Geschwindigkeitsverteilung verhindern.

Die Expansion des Gases erfolgt nahezu adiabatisch, die Innere Energie des Gases bleibt konstant und es gilt näherungsweise die Adiabatengleichung:

$$T_1^{\kappa} p_1^{1-\kappa} = T_0^{\kappa} p_0^{1-\kappa} = \text{konst.}$$

mit

T_0, p_0	=	Temperatur und Druck des Gases im Resevoir vor der Expansion.
P_1	=	Druck der Vakuumkammer, in die das Gas expandiert, wird in der Regel unter 10^{-4} mbar gehalten, um Stöße des Gasstrahls mit Restgas zu vermeiden.

Da der Druck bei der Expansion eines Edelgases stark abfällt muss auch die Temperatur sinken. Unter der Temperatur in einem Gasstrahl versteht man die Relativbewegung der Teilchen zueinander. Bei der Expansion ins Vakuum geht die statistisch verteilte thermische Bewegung der Gasteilchen in eine gerichtete Expansionsbewegung über. Bei entsprechend kurzer freier Weglänge der Gasteilchen bei der Expansion durch die Düse, finden so viele Stöße zwischen den Teilchen statt, dass sich deren Geschwindigkeiten in Expansionsrichtung senkrecht zur Düse so stark angleichen, bis aufgrund der sehr schnell abnehmenden Dichte keine Stöße mehr vorkommen. Die Relativgeschwindigkeiten der Teilchen zu der mittleren Strahlgeschwindigkeit gehorchen jetzt nicht mehr einer Boltzmann-Verteilung, sondern ihre Verteilung ist sehr stark um die mittlere Strahlgeschwindigkeit eingeengt, die axiale Translationstemperatur also stark abgesunken. Die Absenkung der Translationstemperatur T_{trans} des Gasstrahls ist proportional zu der

mittleren Strahlgeschwindigkeit und damit zur Machzahl des Strahls, sie kann bis auf wenige Kelvin erfolgen. Für ein ideales Gas gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{T_{trans}}{T_0} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-1} .$$

Die Machzahl M im Gasstrahl lässt sich zu Beginn der Expansion, solange noch zahlreiche Stöße stattfinden, mit folgender Beziehung abschätzen:

$$M = A\left(\frac{x}{d}\right)^{\kappa - 1} ,$$

mit

x = Abstand von der Düsenöffnung

d = Durchmesser der Düse.

Die Machzahl wird also mit wachsendem Abstand immer größer, die Temperatur sinkt ab. Da die Dichte in der Expansion immer weiter abnimmt und sich die Relativgeschwindigkeiten der Teilchen immer weiter angleichen, werden schließlich praktisch stoßfreie Bedingungen erreicht und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit nähert sich ihrem Endwert, für die Machzahl M_{Ende} gilt dann die obige Beziehung.

In einem Überschallstrahl wird der größte Teil der Inneren Energie eines Teilchens auf einen Translationsfreiheitsgrad übertragen und durch Stöße die Verteilungsfunktion dieses Freiheitsgrades auch noch stark eingeengt. Befinden sich Moleküle in einem Überschallstrahl so ist auch die Energie der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade von der Übertragung der Inneren Energie auf den Translationsfreiheitsgrad betroffen, auch die Rotationstemperatur T_{rot} und die Schwingungstemperatur T_{vib} sinken. Aufgrund unterschiedlicher Wirkungsquerschnitte für die Energieübertragung ergibt sich folgende Reihenfolge für die Temperaturen:

$$T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}.$$

Diese starke Abkühlung bietet einige Vorteile:

- In dem kalten Strahl können Komplexe erzeugt und untersucht werden, die unter normalen Bedingungen nicht stabil sind.
- Die Lebensdauer instabiler Moleküle kann verlängert werden.
- Die Spektren werden einfacher, da die Besetzungsverteilung auf die niedrigsten Rotations- und Schwingungsniveaus beschränkt wird, Übergänge aus hohen Rotationsquantenzahlen „frieren aus“.

Dadurch kann insbesondere bei Hochtemperaturmolekülen, die eine breite Besetzungsverteilung über die Rotations- und Schwingungsniveaus zeigen, die Intensität der Übergänge aus den energetisch niedrigsten Rotations- und Schwingungszuständen erhöht werden.

Entscheidend für den Betrieb einer Überschallstrahlquelle ist natürlich, dass ein ausreichendes Vakuum auf der Expansionsseite aufrechterhalten werden kann. Da für REMPI-Experimente gepulste Laser als Strahlungsquellen dienen, liegt es nahe auch die Düse gepulst zu betreiben, was den Gasdurchsatz erheblich vermindert und die benötigte Pumpleistung der verwendeten Vakuumpumpen reduziert. Der finanzielle Aufwand für ein solches Pumpsystem ist erheblich geringer als für einen kontinuierlichen Überschallstrahl.

Die zum Pulsbetrieb nötigen Ventile die den Gasstrahl steuern, werden meist elektromagnetisch, zum Teil auch piezoelektrisch betätigt. Bei kommerziell erhältlichen Düsen liegt die Obergrenze der Betriebstemperatur bei ca. 120°C, so dass die Untersuchung von Substanzen mit niedrigem Dampfdruck bei dieser Temperatur einen wesentlich größeren experimentellen Aufwand beim Design der Düse erfordert, als dies bei kontinuierlichen Düsen nötig ist. Der genaue Aufbau der verwendeten Düsen ist in *Kapitel 3.3.4 Probenquellen* beschrieben.

2.1.2 Seeded beam

Unter einem seeded beam versteht man einen Gasstrahl in dem die Zielsubstanz stark verdünnt mit einem Trägergas expandiert wird. Das Trägergas wirkt dabei als Kältebad, es kann die Kondensationswärme bei der Komplexbildung, die bei Reaktionen freiwerdende Energie oder die Wärme von Hochtemperaturmolekülen aufnehmen. Außerdem verhindert das Trägergas unerwünschte Stöße der Zielsubstanz untereinander. Da die erreichbare Strömungsgeschwindigkeit des Gasstrahls und damit dessen Temperatur neben der Düsengeometrie und den Druckverhältnissen von dem Adiabatenexponent und über die freie Weglänge des Gases von dessen Stossquerschnitt abhängt, lässt sich die Temperatur des Strahl über die Wahl des Trägergases variieren. Am häufigsten werden Edelgase aufgrund ihres großen Adiabatenexponenten und darunter Argon, wegen seines gegenüber Helium und Neon größeren Stossquerschnitts, als Trägergases eines seeded beams verwendet. Andere Gase werden in der Regel nur verwendet, wenn diese an Reaktionen zur Bildung der untersuchten Spezies beteiligt sind.

2.2 Ionisierung

Die Ionisierung der Zielmoleküle erfolgt durch deren Wechselwirkung mit der einfallenden sehr energiereichen UV-Laserstrahlung. Die Mehrphotonenabsorption wurde bereits oben besprochen. Der eigentliche Ionisierungsschritt lässt sich je nach Gesamtenergie der eingestrahlten Photonen in zwei unterschiedliche Prozesse unterteilen:

- Die direkte Ionisierung in einen Rotations-Schwingungszustand des Molekülions, wenn die Gesamtphotonenenergie das Ionisierungspotential überschreitet.
- Die Autoionisierung des Moleküls aus hochangeregten Rydberg-Zuständen, wenn mit den eingestrahlten Photonen die Ionisierungsgrenze des Moleküls nicht erreicht wird.

Beide Ionisierungsarten sind jedoch auch von Fragmentierungsvorgängen des angeregten Moleküls oder des Molekülions begleitet. Ein Fragmentierungsmechanismus bei der direkten Ionisierung ist die Übertragung der überschüssigen Photonenenergie auf das erzeugte Molekülion und das freiwerdende Elektron. Dieser Prozess lässt sich in der 2C-REMPI, durch eine minimierte Überschussenergie der eingestrahlten Photonen, unterdrücken. Ein weiterer Mechanismus ist die IVR (internal vibrational relaxation), die Energie eines angeregten Elektrons wird dabei durch Kopplung in eine Schwingungsmode übertragen, was bis zur Fragmentierung des Moleküls führen kann. Diese IVR ist eine Eigenschaft des Teilchens und kann sowohl im neutralen Molekül, als auch im Molekülion auftreten. Sie spielt deshalb bei Fragmentierungsprozessen, sowohl bei der Autoionisierung aus Rydberg-Zuständen, als auch bei der direkten Ionisierung eine Rolle.

2.3 Detektion

Die Erfassung der durch Photoionisation erzeugten geladenen Teilchen (Ionen, bzw. Elektronen) erfolgt in einem Flugzeit-Massenspektrometer. Die Vorteile dieses Spektrometertyps gegenüber einem Quadrupol-Massenspektrometer sind der einfachere und kostengünstigere Aufbau, es besitzt eine hohe Transmission, es kennt keine Begrenzung der Massengröße, vor allem aber ist es sehr gut zur Erfassung schneller Prozesse geeignet und deshalb für den Einsatz in einem gepulsten Experiment, wie der REMPI, ideal.

2.3.1 Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) [8]

Den Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers, nach dem Ausdruck „time-of-flight“ auch TOF-MS genannt, ist **Abbildung 5** zu entnehmen.

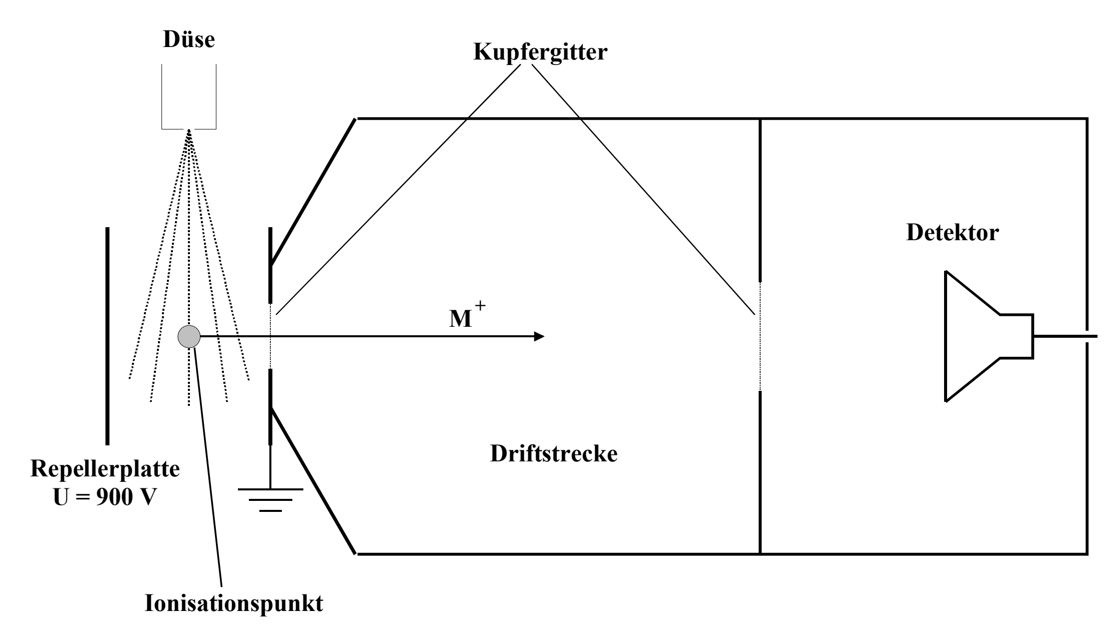


Abbildung 5: Schema eines TOF-MS

Die zu untersuchende Substanz wird in einem elektrischen Feld ionisiert, alle entstandenen Ionen werden in diesem Feld Richtung Detektor beschleunigt. Da alle Ionen in der Beschleunigungsstrecke dieselbe Potentialdifferenz durchlaufen, berechnet sich ihre Geschwindigkeit mit der sie die feldfreie Driftstrecke erreichen nach:

$$eU = \frac{1}{2} mV^2 ,$$

Sie ist umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Masse. Die von einem Laserpuls erzeugten Ionen kommen also nacheinander mit steigender Massenzahl am Detektor an. Man erhält ein zeitliches Spektrum, welches das Massenspektrum der erzeugten Ionen repräsentiert.

Das Auflösungsvermögen R eines Massenspektrometers wird angegeben als das Verhältnis zwischen der beobachteten Masse m und der geringsten aufgelösten Massendifferenz Δm bei dieser Masse:

$$R = \frac{m}{\Delta m} .$$

R liegt bei einfachen linearen TOF-MS, wie es oben abgebildet ist, bei 200-400. Bei aufwendigeren Typen bei denen eine zeitliche massenselektive Fokussierung der erzeugten Ionen, z. B.: mit einem Reflektron erfolgt, können für R Werte bis über 10000 erreicht werden.

Die Massenauflösung und die Schärfe der Signale werden durch Flugzeitfehler der Ionen begrenzt. Die wichtigsten Beiträge hierzu sind:

- Ortsunschärfe: das Ionisationsvolumen ist nicht unendlich klein, es entstehen Ionen gleicher Masse, die jedoch eine unterschiedliche Beschleunigungsstrecke durchlaufen, was das Massensignal verbreitert. Da sich UV-Laserstrahlung sehr gut fokussieren lässt (10-100 µm) eignet sich diese Ionisationsart gut für die Detektion durch ein TOF-MS.
- Impulsunschärfe: die Teilchen besitzen bereits vor der Ionisierung einen in Betrag und Richtung unterschiedlichen Impuls, der auch nach der Ionisierung erhalten bleibt, auch dieses führt zu einer Flugzeitverbreiterung des entsprechenden Massensignals. Zur Herabsetzung dieser Impulsunschärfe ist der Überschallstrahl sehr gut geeignet, da die Translationstemperatur bis auf wenige Kelvin herabgesetzt wird und damit die Impulsverteilung im Strahl sehr stark eingeengt wird.
- Zeitunschärfe: Die eingesetzten UV-Laserpulse besitzen eine gewisse, sehr kleine (5-10 ns) Dauer, während der die Ionen erzeugt werden. Diese Zeitunschärfe ergibt ebenfalls eine Verbreiterung des Massensignals.

Die Verbreiterung durch die Zeitunschärfe des Ionisierungsvorgangs kann nachträglich nicht mehr korrigiert werden, da alle Teilchen derselben Masse denselben Impuls besitzen. Im Fall der Orts- und Impulsunschärfe besitzen Teilchen gleicher Masse nach dem Verlassen der Beschleunigungsstrecke einen unterschiedlichen Impuls, was z. B. mit Hilfe eines Reflektrons korrigiert werden kann.

Der genaue Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers und des Detektors wird in *Kapitel 3 Experimenteller Aufbau* beschrieben.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Schematischer Aufbau der Apparatur

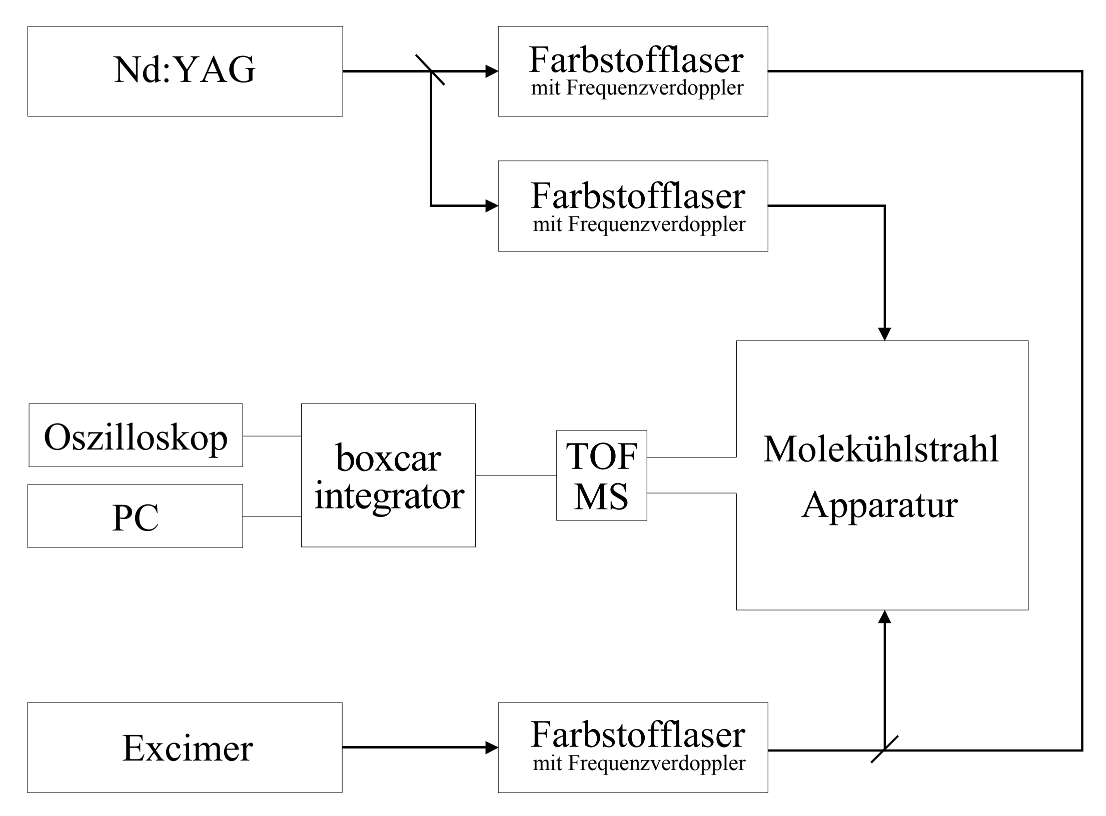


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Apparatur

Der Aufbau der Experimente lässt sich im wesentlichen in drei Komponenten einteilen.

- Den Strahlungsquellen zur Erzeugung kontinuierlich durchstimmbarer UV-Strahlung, hier in Form von optisch gepumpten Farbstofflasern mit Frequenzverdoppler.
- Der Molekülstrahlapparatur in der die zu untersuchenden Substanzen erzeugt, ionisiert und detektiert werden.
- Der Systemsteuerung und Messwerterfassung.

3.2 Stahlungsquellen

Als Strahlungsquellen standen bei den Experimenten insgesamt drei durchstimmbare Farbstofflasersysteme, die mit der Möglichkeit zur Frequenzverdopplung ausgerüstet sind, zur Verfügung. Als Pumplaser wurde sowohl ein Excimer-Laser als auch ein Nd:YAG-Laser eingesetzt.

Ein System bestand aus dem Farbstofflaser HD-500 mit der Frequenzverdopplereinheit HT-1000 der Fa. Lumonics, der von dem Excimer-Laser EMG201MSC der Fa. Lambda Physik gepumpt wurde. Während die beiden anderen Farbstofflaser, ein HD-300 mit Frequenzverdopplereinheit HT-1000 der Fa. Lumonics und ein LDL OG 505 ebenfalls mit Frequenzverdopplereinheit der Fa. LAS, von dem Nd:YAG-Laser HY-1200 der Fa. Lumonics gepumpt wurden.

Vergleicht man die beiden Pumplaser, so bietet jedes System spezifische Vor- und auch Nachteile. Ein Vorteil des Excimer-Lasers liegt in seiner kürzeren Laser-Wellenlänge von 308 nm, die es ermöglicht einen Farbstofflaser über einen größeren Wellenlängenbereich mit gleichbleibender Pumpleistung und ohne Änderungen am Pumplaser zu betreiben. Laserstrahlung ähnlicher Wellenlänge kann mit einem Nd:YAG-Lasers nur mit Hilfe von Frequenzvervielfachung der Nd:YAG-Grundwelle erzeugt werden, wobei jeder Schritt der Vervielfachung mit einem Verlust an Laserleistung verbunden ist. Außerdem muss die Optik des Nd:YAG-Lasers für jede Pumpwellenlänge optimiert werden. Ein zweiter Vorteil des Excimer-Lasers ist die mögliche Wiederholrate von bis zu 80 Hz, dem gegenüber steht eine Wiederholrate des Nd:YAG-Lasers von 20 Hz, was in den vorhandenen Systemen jedoch keine Rolle spielt da hier die Repetitionsrate durch die Farbstofflaser auf 20 Hz begrenzt ist.

Die Vorteile des Nd:YAG-Lasers liegen in der besseren Strahlqualität, der größeren zeitlichen Stabilität von Schuss zu Schuss (Jitter), den kürzeren Lichtpulsen bei höherer Pulsleistung und dem wartungsarmen Betrieb. Auch die Betriebskosten sind beim Nd:YAG-Laser niedriger, da die Gasmischungen des Excimer-Lasers einen erheblichen Kostenfaktor darstellen und den Betrieb wartungsintensiver und nicht so zuverlässig gestalten.

3.2.1 Funktionsweise eines Lasers [12]

Wie das Kurzwort LASER - „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ - schon beschreibt, beruht bei diesen Strahlungsquellen die Verstärkung elektromagnetischer Strahlung auf den Prinzip der stimulierten Emission. Hierbei wird ein energetisch angeregtes System durch einfallende Strahlung passender Wellenlänge zur Emission von Photonen der gleichen Wellenlänge veranlasst. Wird im verwendeten Lasermedium eine Besetzungsinversion zwischen den beiden Zuständen, die an der Emission des Photons beteiligt sind, hergestellt, so löst ein Photon bei geeigneter Resonatorgeometrie eine Photonenlawine der bevorzug-

ten Wellenlänge aus und bewirkt dadurch die Verstärkung der elektromagnetischen Strahlung. Ein Teil der erzeugten Strahlung wird bei jedem Umlauf im Resonator über einen teildurchlässigen Spiegel ausgekoppelt und steht dann als Laserstrahlung zur Verfügung, der nicht ausgekoppelte Teil der Strahlung induziert im Laser weiter die stimulierte Emission. Die Erzeugung der Besetzungsinversion wird durch das sogenannte „Pumpen" erreicht. Meist handelt es sich um eine optische oder elektrische Anregung des Lasermediums, aber auch andere Methoden wie Elektronenbeschuss sind möglich.

Die mittels eines Lasers erzeugte Strahlung zeichnet sich aufgrund der Bedingung der stimulierten Emission durch hohe zeitliche und räumliche Kohärenz und ihre Monochromasie aus. Die Wellenlänge der Laserstrahlung hängt vom Energiedifferenz der an der Besetzungsinversion beteiligten Niveaus und damit vom Lasermedium ab und umfasst ungefähr den Bereich von 100 nm bis 3 mm.

So unterschiedlich wie die Wellenlängen der Laserstrahlung sind die dafür verwendeten Lasermedien. CO_2- und Helium-Neon-Laser gehören z.B. zu den Gaslasern, während ein Dioden- oder Nd:YAG-Laser typische Festkörperlaser sind. Daneben gibt es noch Farbstofflaser, bei denen gelöster Farbstoff als Lasermedium eingesetzt wird.

Grundsätzlich lassen sich Laser in zwei Typen, Festfrequenzlaser und durchstimmbare Laser einteilen. Bei den meisten Lasern handelt es sich um Festfrequenzlaser, der Laserübergang findet zwischen zwei diskreten Niveaus des Lasermediums statt, sie emittieren daher nur eine Frequenz mit sehr guter Monochromasie. Bei durchstimmbaren Lasern liegen sehr viele Energieniveaus sehr nahe beieinander und überlagern sich zu einem breiten Band, durch ein wellenlängenselektives Element im Resonator wird die Frequenz des Lasers über das Energieniveauband kontinuierlich durchstimmbar. Die Monochromasie des Lasers hängt von der Güte des wellenlängenselektiven Elements ab. Bei Farbstofflasern verwendet man hierfür z.B. ein Beugungsgitter, während man bei Halbleiterlasern die Wellenlänge mit Hilfe der Temperatur und der angelegten Spannung durchstimmt.

Zusätzlich lassen sich Laser noch nach ihrer Betriebsart in kontinuierliche cw-Laser (continuous wave) und in Puls-Laser unterscheiden. Nach welcher Art ein Laser arbeitet hängt im wesentlichen davon ab ob die Besetzungsinversion zum Betrieb eines Lasers kontinuierlich aufrecht erhalten werden kann und welche Laserleistung erzielt werden soll.

Bei den in diesen Experimenten verwendeten Lasern handelt es sich um Pulslaser, sie erzeugen sehr kurze Laserpulse (< 20 ns) sehr hoher Spitzenleistung. Der Pulsbetrieb ist eine prinzipielle Voraussetzung für den Einsatz eines Flugzeit-Massenspektrometers und in Verbindung mit einer gepulsten Düse reduziert sich auch die benötigte Pumpleistung der Vakuumpumpen für dieses Experiment.

3.2.2 Die Pumplaser

3.2.2.1 Excimer-Laser [13] [14]

Die Bezeichnung Excimer-Laser bezieht sich auf angeregte Edelgasdimere (excited dimers), die als Lasermedium verwendet werden. Inzwischen findet dieser Begriff aber für alle UV Gas-Laser Verwendung, obwohl meistens angeregte Edelgas-Halogen-Komplexe als Lasermedium zum Einsatz kommen und deshalb der Name Exciplex-Laser (excited complex) richtiger wäre. Der verwendete Excimer-Laser Lambda Physik EMG201MSC wurde mit dem Exciplex XeCl* als Lasermedium betrieben.

Die Bedingung der Besetzungsinversion wird bei diesem Lasermedium dadurch erfüllt, dass der Edelgas-Halogen-Komplex beim Übergang vom angeregten Zustand unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand spontan in die Atome zerfällt.

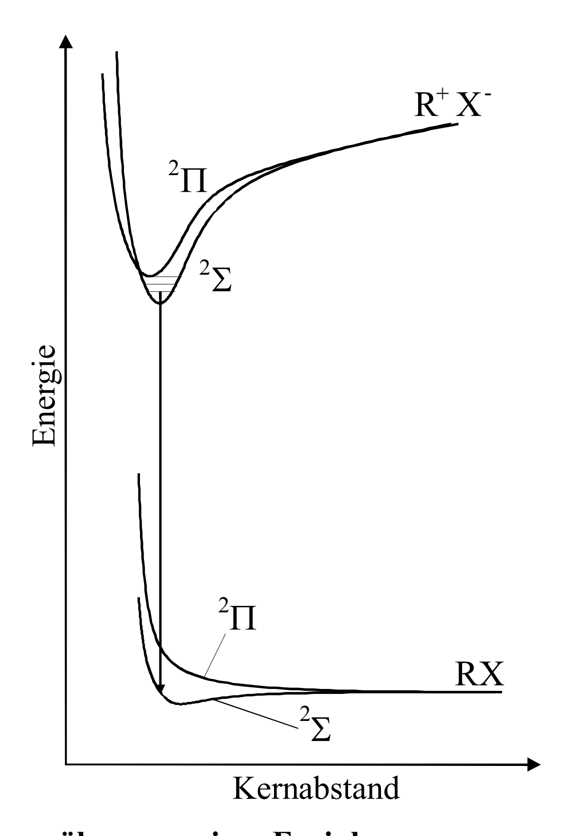


Abbildung 7: Laserübergang eines Exciplexes

Wie aus den Potentialkurven in **Abbildung 7** ersichtlich, ist der Edelgas-Halogen-Komplex im angeregten Zustand ähnlich eines Alkalihalogenids stark gebunden. Der Grundzustand $^2\Sigma$ weist ein so schwach ausgeprägtes Potentialminimum auf (bei XeCl entspricht es mit 255 cm^{-1} in etwa kT bei Raumtemperatur), dass er thermisch instabil ist, im Fall des $^2\Pi$-Zustands existiert gar kein Minimum.

Die Bildung der angeregten zweiatomigen Edelgas-Halogen-Komplexe ist über verschiedene Reaktionskanäle möglich:

$$R^* + X_2 \rightarrow RX^* + X$$

$$R^+ + X^- + M \rightarrow RX^* + M$$

R steht für ein Edelgas-, X für ein Halogen-Atom. M ist ein Stosspartner der am zweiten Reaktionsweg beteiligt ist, um die Energie- und Impulserhaltung zu gewährleisten. Die Bildung der Exciplexe erfolgt, wie bei den meisten Excimer-Lasern durch eine Hochspannungsentladung.

Aufbau des Excimer-Lasers

a) Laserkammer

In der Laserkammer befindet sich das Lasermedium, im vorliegenden Fall eine Mischung aus Xenon, Chlorwasserstoff und Neon als Puffergas, sie besteht aus einer korrosionsbeständigen Aluminiumlegierung und hat ein Volumen von ca. 90 l (Masse in cm: 100 x 30 x 30). Im Innern der Kammer befinden sich die Elektroden der Vorionisation und der Hochspannungsentladung, ein Axiallüfter zum umwälzen der Lasergasmischung und ein Kühlkörper. Auf der Stirnseite sind die Laserfenster montiert die gleichzeitig als Resonatorspiegel dienen.

b) Resonator

Die beiden Laserfenster bilden gleichzeitig auch den optischen Resonator. Hierzu sind sie mit Aluminium beschichtet. Der hintere Spiegel reflektiert je nach verwendeter Gasmischung 90-99% der Strahlung, während der vordere Auskoppelspiegel eine Reflektivität von 8% aufweist. Wegen seiner Resistenz gegen die aggressiven Lasergasmischungen bestehen sie aus Magnesiumflourid (MgF_2), das Material hat den zusätzlichen Vorteil, dass es bis 157 nm eine hohe Transmission aufweist. Die hohe Auskoppelrate wird durch die große Verstärkung ermöglicht welche die Excimer-Laser aufgrund ihres Prinzips besitzen.

Die Spiegel sind plan und parallel zueinander angeordnet, der Strahl wird dabei auch bei mehreren Umläufen immer auf sich selbst abgebildet, sie bilden einen stabilen Resonator. Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, dass sie auf eine geringe Dejustierung verhältnismäßig wenig reagiert. Allerdings liegt der Nachteil in der relativ großen Strahldivergenz, welche die Strahlfokussierung erschwert. Mit einem instabilen Resonator, z.B. Cassegrain-Teleskop, lässt sich diese Divergenz verkleinern, jedoch nur auf Kosten von Resonatorverlusten.

c) Pumpprozess

Die Gasmischung des Excimer-Lasers wird durch eine Hochspannungsentladung gepumpt. Der Wirkungsquerschnitt σ der stimulierten Emission bei einem Excimer-Laser ist wegen des breiten Linienprofils und der kurzen Wellenlänge des Übergangs relativ klein und der Wert von σ liegt mit 10^{-16} cm^2 mehrere Größenordnungen unter dem Wert atomarer Übergänge im selben Wellenlängenbereich.

Die daraus resultierende kleine Verstärkung macht ein sehr starkes Pumpen der Besetzungsinversion nötig um Lasertätigkeit zu erzielen.

Die dazu nötige Leistungsdichte der Hochspannungsentladung führt bei dem verwendeten Gasdruck von 3 bar dazu dass die stabile Glimmentladung nur sehr kurz aufrecht erhalten werden kann, sie geht innerhalb weniger 10 ns in eine Bogenentladung über, welche neben ihrer Instabilität auch die Elektroden beschädigen würde. Alle Excimer-Laser werden deshalb gepulst betrieben.

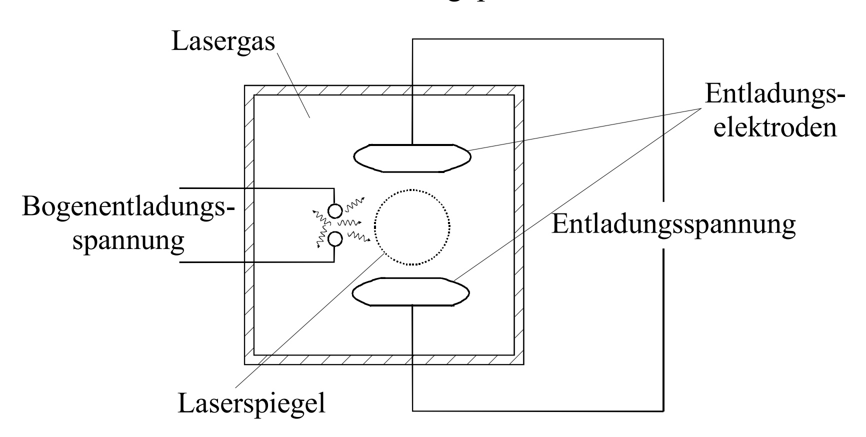


Abbildung 8: Laserkammer mit Entladungselektroden

Um eine möglichst homogene Entladung des Lasergases zu erreichen, wird die Gasmischung mit Hilfe einer Serie transversal zur optischen Achse der Resonatorspiegel angeordneten Entladungselektroden vorionisiert. Diese Bogenentladung erfolgt etwa 20 ns vor der eigentlichen Hauptentladung. Neben der direkten Ionisierung in der Vorentladung trägt auch die, durch die Entladung erzeugte, UV-Strahlung über Photoionisation zur Anregung des Lasergases bei.

Die eigentliche Hochspannungsglimmentladung erfolgt dann zwischen zwei ebenfalls transversal zur Achse des Lasers angeordneten durchgehenden Elektroden. Um ein gleichmäßiges Feld zwischen den Elektroden und damit eine möglichst große Homogenität der Entladung in dem Gasvolumen zwischen den Resonatorspiegeln zu erreichen besitzen diese ein Rogowski-Profil.

Die hohen Spannungen von bis zu 30 kV werden durch ein Thyratron geschaltet. Die Länge des Laserpulses hängt von der Kapazität des Hochspannungskondensators ab, der die Entladung versorgt und die übertragene Energie wird von der Spannung der Entladung bestimmt. Für den Betrieb des Lambda Physik EMG201MSC bei 20 Hz mit XeCl als Exciplex erwies sich eine Entladungsspannung von 20kV als günstig.

Trotz des kleinen Wirkungsquerschnitts der stimulierten Emission eines Excimer-Lasers wird aufgrund der Möglichkeit über die Hochspannungsentladung sehr stark zu pumpen eine große Verstärkung erzielt, was die Anforderungen an die optische Güte des Resonators verringert.

d) Lasergas

Um gleichmäßige Bedingungen zu gewährleisten wird während des Betriebs die Gasmischung in der Laserkammer mit Hilfe eines Axiallüfters ständig umgewälzt und in einem Gasprozessor gefiltert. Das gereinigte Gas wird in der Nähe der Fenster wieder in die Kammer zurückgeführt um deren Verschmutzung zu verzögern.

Die Befüllung und Reinigung der Laserkammer mit den entsprechenden Gasen erfolgt manuell über elektromagnetische Ventile.

e) Triggerung

Der Laser benötigt zur Ansteuerung ein Taktsignal, zwischen Ansteuerung und der Entladung der Hochspannung vergehen jedoch ca. 1.6 µs. Der Zeitpunkt der Entladung lässt sich gut am Oszilloskop bestimmen, da die Hochspannungsentladung auf die Verkabelung des Taktsignals überspricht.

Wellenlängen eines Excimer-Lasers

Die wichtigsten Emissionswellenlängen eines Excimer-Lasers zeigt **Tabelle 1**:

Tabelle 1: Excimere/Exciplexe und ihre Wellenlängen

Aktives Medium	F_2	ArF	KrCl	KrF	XeCl	N_2	XeF
Wellenlänge (nm)	157	193	222	248	308	337	351

Um den Farbstofflaser optisch zu pumpen wurde die UV-Wellenlänge des XeCl-Exciplexes genutzt. Die Mischung des Lasergases enthielt 2% Xenon und 0.14% HCl im Puffergas Neon.

Der Gesamtdruck bei betriebsfertiger Füllung betrug 2900 mbar. Die Lebensdauer einer Gasmischung konnte durch mehrmaliges Nachfüllen von HCl erheblich verlängert werden.

Zur Spülung der Laserkammer wurde Helium verwendet.

3.2.2.2 Nd:YAG-Laser [15] [14]

Beim Nd:YAG-Laser handelt es sich um einen Festkörperlaser. Das eigentliche Lasermedium sind Nd^{3+}-Ionen die in einem Wirtskristall aus Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) ca. 1% der Y^{3+}-Ionen ersetzen. Der Kristall besitzt die für Granate typische kubische Struktur, seine Summenformel lautet $Y_3Al_2(AlO_4)_3$. Eine hervorzuhebende Eigenschaft des YAG-Kristalls ist seine hohe Wärmeleitfähigkeit, die etwa 10mal größer ist als die von Glas.

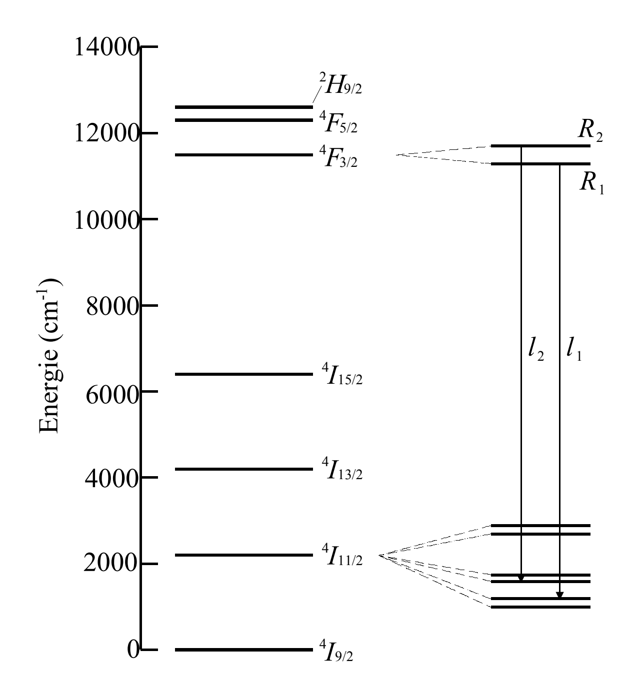


Abbildung 9: Energieniveauschema eines Nd:YAG-Lasers

Abbildung 9 zeigt das Energieniveauschema des Nd^{3+} im YAG-Kristall und die Laserübergänge, die zu der Strahlung mit 1064 nm Wellenlänge beitragen. Bei dem Prozess der zu dem Laserübergang führt, handelt es sich um ein Vierniveau-System. Im Pumpprozess werden vor allem das $^4F_{5/2}$- und das $^2H_{9/2}$-Band besetzt. Diese bevölkern über strahlungslose Übergänge das obere Laserniveau $^4F_{3/2}$. Zur Laserlinie bei 1064 nm tragen dann die beiden Übergänge l_1 (1064.6 nm) und l_2 (1064.15 nm) in das untere Laserniveau $^4I_{11/2}$ bei. Von dort erfolgt die Entvölkerung des unteren Laserniveaus ebenfalls wieder über strahlungslose Übergänge in den Grundzustand $^4I_{9/2}$. Da die strahlungslosen Übergänge den Kristall erwärmen, ist die hohe Wärmeleitfähigkeit des Nd:YAG von Vorteil um die Wärme möglichst homogen zu verteilen und rasch abzuführen.

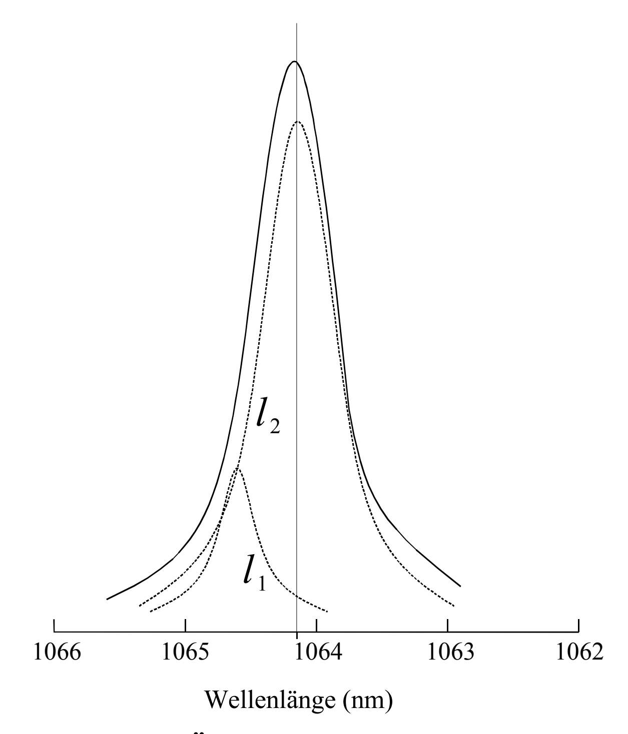


Abbildung 10: Beiträge der Übergänge l_1 und l_2 zu der Laserlinie des Nd:YAG-Lasers

Der Übergang l_2 ist der intensivere der beiden. Die gestrichelten Kurven in **Abbildung 10** zeigen die Lorentzform der Linien l_1 und l_2 und ihre homogene Verbreiterung, da die beiden Übergänge l_1 und l_2 nur 0.45 nm auseinanderliegen, tragen beide zu dem Profil der Laserlinie bei 1064 nm des Nd:YAG-Lasers bei, sie ist asymmetrisch verbreitert.

Der verwendete Nd:YAG-Laser HY 1200 der Fa. Lumonics gehört zu den optisch gepumpten Festkörperlasern, er hat folgenden Aufbau:

a) Resonator

Der optische Resonator besteht aus einem planaren Auskoppelspiegel und einem hochreflektierenden konkaven Endspiegel mit einem Krümmungsradius von 5 m. Zwischen den Resonatorspiegeln befindet sich der von einer Xe-Blitzlampe gepumpte Nd:YAG-Stab, er hat eine Länge von 7.62 cm und einen Durchmesser von 4 mm. Beide Bauteile sind in einem wassergekühlten, innen verspiegelten Thermostaten eingebaut. Über die Wasserkühlung wird die entstehende Wärme aus den strahlungslosen Übergängen des Nd:YAG-Kristalls abgeführt. Sie sichert die Entleerung des unteren Laserniveaus und die gleichbleibenden optischen Eigenschaften des Nd:YAG-Kristalls. Ein ebenfalls im Resonator montiertes verstellbares galileisches Teleskop mit zweifacher Vergrößerung bestimmt die Divergenz des Resonators und sorgt für eine möglichst effiziente Ausnutzung, der über die Blitzlampe eingekoppelten Pumpenergie. Außerdem wird es benötigt um die thermische Fokussierung („thermal lensing“) im Nd:YAG-Stab unter allen Betriebsbedingungen (verschiedene Repetitionsraten oder Pumpenergien) unterdrücken zu können.

b) Güteschaltung

Die aus einem Polarisator und einer Pockelszelle bestehende Güteschaltung (Q-switch) befindet sich ebenfalls im Resonator. Sie ermöglicht die Verkürzung der Laserpulse und eine erhebliche Vergrößerung der Pulsenergie. Dazu wird der Laserresonator optisch gesperrt, das Lasermedium wird durch die Blitzlampen gepumpt, die Besetzungsinversion wird aufgebaut und obwohl die Laserschwelle erreicht ist tritt keine Oszillation auf weil durch den gesperrten Resonator keine Strahlungsrückkopplung möglich ist. Erst bei maximaler Besetzungsinversion wird die Güte des Resonators von einem niedrigen Wert auf einen hohen Wert geschaltet, der Laser liefert einen Laserpuls sehr hoher Intensität mit einer Dauer die in der Größenordnung der natürlichen Lebensdauer des Resonators liegt.

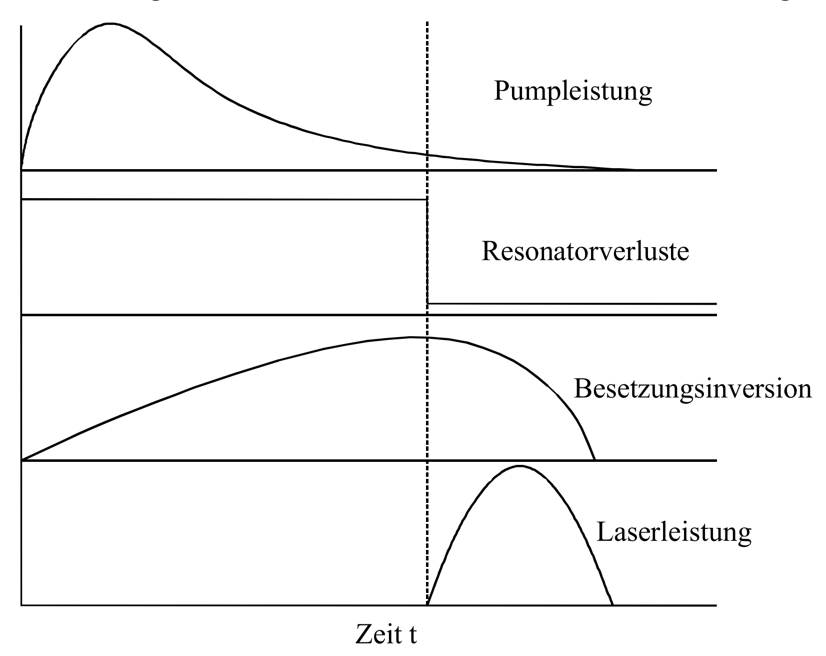


Abbildung 11: Zeitlicher Ablauf der Güteschaltung

Als optischer Schalter der den Resonator sperrt wird ein Polarisator und eine Pockelszelle verwendet. Dazu wird der lineare elektrooptische Effekt (Pockelseffekt) einiger Kristalle, wie z.B. K*DP Kaliumdideuteriumphosphat (KD_2PO_4), ausgenutzt die beim Anlegen eines elektrischen Feldes doppelbrechend werden. Polarisator und Kristall werden so angeordnet, dass sie den Laserresonator sperren. Beim Anlegen einer Spannung wird die Sperrung aufgehoben. Man hat einen elektrooptischen Schalter der sich über einen externen Taktgeber zeitlich sehr genau ansteuern lässt.

c) Optischer Verstärker

Der optische Verstärker im HY-1200 ist zweistufig aufgebaut. Der Nd:YAG-Stab, der ersten Verstärkerstufe, befindet sich im gleichen Kühlkörper wie der Oszillatorstab und wird auch von der gleichen Blitzlampe gepumpt. Er hat wie der zweite Verstärkerkristall eine Länge von 7.62 cm und einen Durchmesser von 5 mm. Der Nd:YAG-Stab, der zweiten Verstärkerstufe, sitzt in einem eigenen Kühlgehäuse

und wird von zwei Xe-Blitzlampen gepumpt. Auch hier werden lensing-Effekte durch ein galileisches Teleskop unterbunden.

d) Frequenzvervielfachung [16]

Die Laserwellenlänge des Nd:YAG-Lasers liegt bei 1064 nm, um ihn als Pumplaser zum Betrieb für Farbstofflaser im sichtbaren Bereich zu verwenden muss die Pumpwellenlänge niedriger als die Emissionswellenlänge des Farbstoffs liegen. Dieses wird durch eine Frequenzvervielfachung der Grundwelle des Nd:YAG-Lasers erreicht. Bei diesem Prozess werden die nichtlinearen optischen Eigenschaften einiger Kristalle ausgenutzt. Zur Frequenzverdopplung wird ein CD*A-Kristall (Cäsiumdideuteriumarsenat) verwendet, es wird grünes Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt. Zur Verdreifachung wird dieses grüne Licht in einem KD*P-Kristall mit der Grundwelle des Nd:YAG-Lasers gemischt und man erhält somit UV-Strahlung einer Wellenlänge von 355 nm. Die Effizienz der Vervielfachung beträgt maximal 50% der Pulsenergie der eingestrahlten Wellenlänge, so dass nach der Vervielfachereinheit alle drei Wellenlängen im Strahl vorliegen. Diese werden dann durch wellenlängenspezifische Spiegel voneinander abgetrennt.

3.2.3 Farbstofflaser [14] [17] [18] [19]

Ein gelöster organischer Farbstoff dient als Lasermedium. Er wird optisch mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht gepumpt und weist eine starke breitbandige Fluoreszenz auf. Die Durchstimmbarkeit des Lasers wird über ein wellenlängenselektives Element im Resonator erreicht.

Ein typisches organisches Farbstoffmolekül besitzt ein konjugiertes π-Elektronensystem in das aromatische Ringe mit eingebunden sind. Ein Beispiel für einen solchen Farbstoff ist DCM (4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-(dimethylaminostyryl)-4H-pyran), ein roter Laserfarbstoff der um 650 nm durchstimmbar ist.

Abbildung 12: Struktur von DCM ($C_{19}H_{17}N_3$, MW: 303.36)

In **Abbildung 13** sind die Energieniveaus eines Laserfarbstoffs und die für den Laserprozess wichtigsten Übergänge dargestellt. Das Energieniveauschema zeigt die von Schwingungsniveaus überlagerten elektronischen Zustände eines Farbstoffmoleküls. Diese diskreten Schwingungsniveaus des Farbstoffmoleküls sind

jedoch in der Farbstofflösung aufgrund der Wechselwirkung des Farbstoffmoleküls mit Lösungsmittelmolekülen so stark stoßverbreitert, dass sie überlappen und Banden bilden. Welche letztlich die kontinuierliche Durchstimmbarkeit des Farbstofflasers ermöglichen.

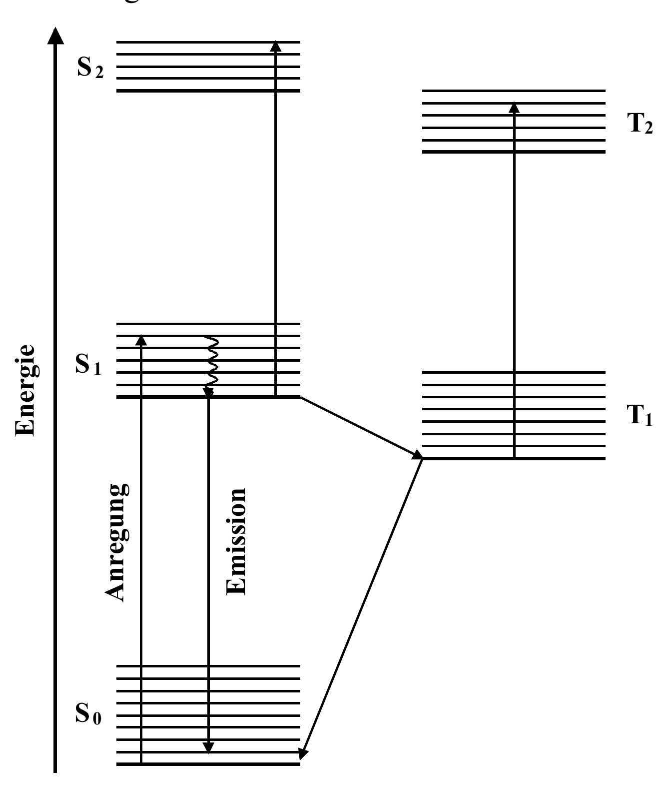


Abbildung 13: Energieniveauschema eines Laserfarbstoffs

Der Pumplaser regt einen Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S_0 des Farbstoffs, entsprechend dem Franck-Condon-Faktor des Übergangs, in einen angeregten Schwingungszustand des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 des Farbstoffmoleküls an. Über strahlungslose Übergänge erreicht das Molekül den Schwingungsgrundzustand von S_1, das obere Laserniveau eines Farbstofflasers. Von dort aus gelangt das Molekül unter spontaner Emission eines Photons in eines der angeregten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands S_0, das untere Laserniveau. Diese Niveaus sind bei Raumtemperatur vernachlässigbar besetzt und werden durch strahlungslose Übergänge auch sehr rasch entvölkert (Relaxation). Steht eine genügend starke Pumpquelle zur Verfügung kann also Besetzungsinversion der beiden Laserniveaus erreicht werden.

Der Energieabstand der beiden elektronischen Niveaus S_0 und S_1 des Farbstoffmoleküls bestimmt also in etwa die Wellenlänge des Lasers, während durch ein wellenlängenselektives Element im Resonator des Lasers nur die spontane Emission des entsprechenden Übergangs von S_1 in ein Schwingungsniveau von S_0 verstärkt wird. Zur Abstimmung der Wellenlänge können verschiedene optische Elemente, wie Prismen, Gitter, Filter und Etalons eingesetzt werden. Die verwendeten Farbstofflaser verfügen über ein Beugungsgitter zur Wellenlängenselektion, es

besitzt eine Furchendichte von 2400.9 Furchen/mm und wird unter einen Winkel von 85.5136° angestrahlt.

Die Breite der S_0-Bande des Farbstoffmoleküls stellt dann theoretisch den Durchstimmbereich dar. Neben den Verlusten des Resonators wird der Emissionsbereich eines Farbstofflasers auch durch Absorptionsverluste innerhalb des Farbstoffs eingeschränkt. Hierzu tragen Übergänge in ein höher angeregtes elektronisches Niveau bei, falls das Absorptionsspektrum von S_1 mit seinem Emissionsspektrum in den Grundzustand übereinstimmt. Eine weitere Quelle von Absorptionsverlusten ist der eigentlich spinverbotene Übergang aus dem Singulett-Zustand S_1 in einen tieferliegenden Triplett-Zustand (intersystem-crossing), der aufgrund des ebenfalls spinverbotenen Übergangs zurück in den elektronischen Grundzustand eine lange Lebensdauer hat.

3.2.3.1 Aufbau der Farbstofflaser

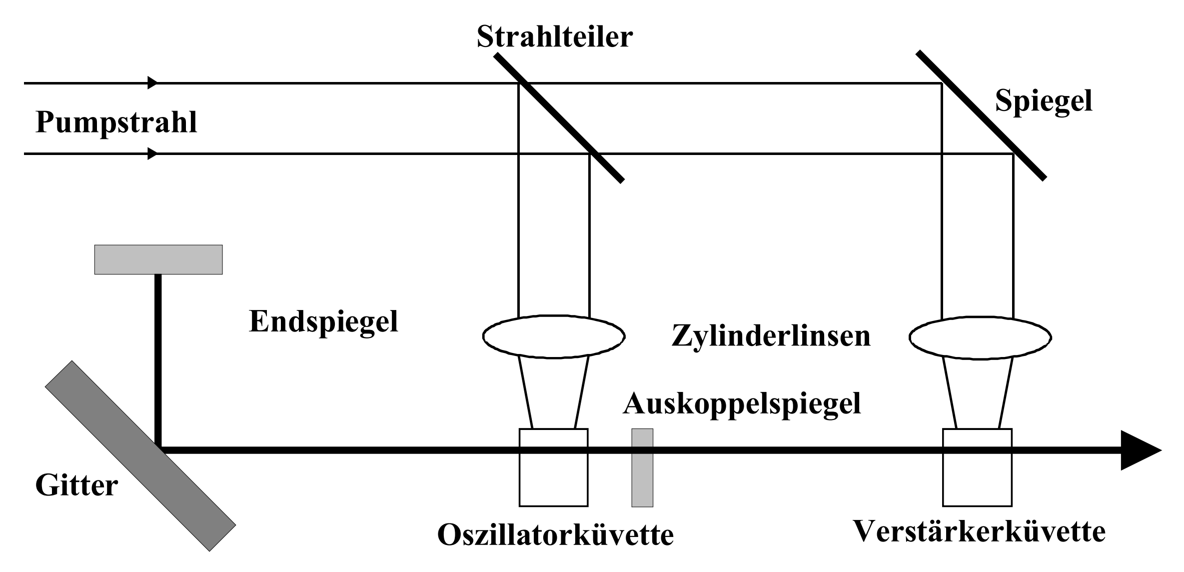


Abbildung 14: Aufbau eines Farbstofflasers

Bei den verwendeten Farbstofflasern, Lumonics HD-300, HD-500 und LAS LDL OG 505, handelt es sich jeweils um transversal gepumpte Farbstofflaser, sie sind alle nach dem in **Abbildung 14** dargestellten Schema aufgebaut. Der vom Pumplaser kommende Strahl wird an einem teildurchlässigen Spiegel im Verhältnis 15:85 geteilt. Wobei der kleinere Teil der Pumpleistung zur Anregung der Laseroszillation und der größere Teil zur Verstärkung des Farbstofflaserstrahls verwendet wird. Über Zylinderlinsen werden die Pumpstrahlen zu einem schmalen Lichtband in der Farbstofflösung fokussiert. Im Fall des Excimer-Lasers genügt dafür eine Zylinderlinse, da er bereits ein rechteckiges Strahlprofil besitzt, während das kreisförmige Strahlprofil des Nd:YAG-Lasers durch eine aufwendigere Optik zuerst aufgeweitet und dann fadenförmig fokussiert werden muss. Die Farbstoffküvetten der Oszillator- und der Verstärkerstufe werden beide senkrecht zum einfallenden Pumplaserstrahl von der Farbstofflösung durchströmt. Diese Umwälzung der Farbstofflösung ermöglicht die Kühlung der Farbstofflösung und

unterdrückt die Absorptionsverluste durch die Übergänge zu den langlebigen Triplett-Zuständen.

Der Farbstofflaserpuls wird senkrecht zur Achse des Pumpstrahl im Resonator angeregt und mit Hilfe eines nachgeschalteten Teleskops kollimiert. Mit dem, am Strahlteiler abgeteilten, aufgrund des längeren optischen Weges zeitverzögerten, Anteil des Pumplaserstrahls wird der Farbstofflaserpuls in der Verstärkerküvette nachverstärkt. Die so erreichbare Konversionseffizienz der Pumpenergie liegt bei den verwendeten Lasern bei 10 – 30 %.

Der Wellenlängenbereich in dem Laserfarbstoffe zur Verfügung stehen reicht von 330 – 1000 nm. Um ihn komplett abzudecken sind ca. 40 verschiedene Laserfarbstoffe nötig [20] [21].

3.2.4 Frequenzverdoppler [22]

Um die zur Untersuchung von Molekülen erforderliche UV-Strahlung zu erzeugen, wird die Strahlung der Farbstofflaser frequenzverdoppelt. Bei den Farbstofflasern der Firma Lumonics geschieht dies in jeweils einer separaten Frequenzverdopplereinheit HT-1000 ebenfalls von der Firma Lumonics, während die Verdopplereinheit des LAS Farbstofflasers am Gehäuse des Lasers montiert ist. Wie bei der Frequenzvervielfachung des Nd:YAG-Lasers erfolgt dies mit Hilfe von Kristallen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften.

Die Eigenschaften der nichtlinearen Optik lassen sich mit Hilfe des Oszillatormodels der klassischen linearen Optik beschreiben.

Die elektrische Feldstärke E einer einfallenden Lichtwelle übt eine Kraft auf die elastisch an die Atomkerne des bestrahlten Mediums gebundenen Elektronen aus. Diese beginnen mit der Frequenz des Lichts gegen die schweren Atomkerne zu schwingen; es ist ein schwingender Dipol entstanden. Die Summe aller Dipolmomente einer Volumeneinheit des Mediums ergeben die elektrische Polarisation P. Diese Hertzschen Dipole sind nun Ausgangspunkt einer neuen elektrischen Feldstärke gleicher Frequenz jedoch anderer Phase wie die anregende Feldstärke. Die Überlagerung beider Feldstärken resultiert in einer Lichtwelle mit immer noch gleicher Frequenz und veränderter Phasenlage, welche über die Brechzahl n des Mediums charakterisiert wird, die Abschwächung des Lichts wird über den Absorptionskoeffizienten α des Mediums beschrieben. Für den Zusammenhang zwischen der Feldstärke E und der Polarisation P ergibt sich:

$$P = \varepsilon_0 \chi E$$

Da die Polarisation P des Dipols proportional zur Auslenkung des Elektrons ist, ist sie auch proportional der angreifenden Kraft, also der elektrischen Feldstärke. Hier wird in der linearen Optik jedoch die Annahme gemacht, dass zwischen der elektrischen Feldstärke und der Auslenkung des Elektrons ein linearer Zusam-

menhang besteht, er als Schwingung des Elektrons durch das Parabelpotential eines harmonischen Oszillators beschrieben werden kann. Dies gilt jedoch nur für kleine Auslenkungen.

Für sehr intensiver Strahlung, wie sie von Lasern erzeugt werden kann, werden die elektrischen Feldstärken so groß, dass die Schwingung durch ein anharmonisches Potential beschrieben werden muss. Für die Wechselwirkung dieser intensiven Strahlung mit Materie, enthält dann der Ausdruck für die Polarisation P neben dem linearen Term in E auch höhere Ordnungen der elektrischen Feldstärke:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + ...)$$

$\chi^{(n)}$ ist der Suszeptibilitätstensor n-ter Ordnung, wobei die Anteile höherer Ordnung sehr schnell abnehmen und sehr hohe Feldstärken nötig sind um deren Beitrag zur Polarisation zu beobachten.

Besteht die elektrische Feldstärke der einfallenden Strahlung aus einer reinen Kosinuswelle

$$E = A\cos\omega t\,.$$

So ergibt sich daraus für die Polarisation, wenn nur linearer und quadratischer Term berücksichtigt werden:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}A\cos\omega t + \chi^{(2)}A^2\cos^2\omega t)\,.$$

Durch Umformung erhält man:

$$P = \frac{\varepsilon_0}{2}\chi^{(2)}A^2 + \varepsilon_0\chi^{(1)}A\cos\omega t + \frac{\varepsilon_0}{2}\chi^{(2)}A^2\cos^2(2\omega t)\,,$$

oder

$$P = P^{(0)}(0) + P^{(1)}(\omega) + P^{(2)}(2\omega)$$

Es werden also Polarisationswellen der Frequenzen ω und 2ω erzeugt, die ihrerseits elektrische Felder dieser Frequenzen abstrahlen und somit neben dem Licht ursprünglicher Frequenz auch Licht der doppelten Frequenz auftritt.

Aufgrund der Dispersion des optischen Mediums sind die Brechzahlen $n_1(\omega_1)$ und $n_2(\omega_2)$ von Grund- und Oberwelle in der Regel nicht gleich, was zu unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten c_1 und c_2 von Grund- und Oberwelle führt und letztlich in einer Intensitätsmodulation der frequenzverdoppelten Strahlung resultiert.

Mit Hilfe anisotroper Kristalle lässt sich dennoch die Phasenanpassung von Grund- und Oberwelle realisieren. Aufgrund der doppelbrechenden Eigenschaften eines anisotropen Kristalls ist die Brechzahl n_2 der Oberwelle winkelabhängig. Durch dessen geeignete Wahl (phase matching, index matching) lassen sich so

gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeiten für die anregende Grundwelle und die Oberwelle erreichen. Sie überlagern sich phasenrichtig und die Intensität der Oberwelle steigt mit der Dicke des Verdopplerkristalls.

Damit ergeben sich folgende Anforderungen an einen geeigneten Verdopplerkristall:

- Möglichst große nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(2)}$
- Genaue Kenntnis der Dispersion um die Phasenanpassung durchführen zu können
- Ausreichende Transparenz für Grund- und Oberwelle
- Hohe Zerstörschwelle des Kristalls um große Intensitäten der Grundwelle zu ermöglichen

Die eingesetzten Verdopplerkristalle bestanden aus KD*P (Kaliumdideuteriumphosphat) für den Bereich von 283-360 nm und aus BBO (β-Bariumborat) für den Bereich von 222-300 nm. Die Frequenzverdopplereinheit besteht neben dem Verdopplerkristall aus einem Stahlversatzkompensator und entweder einer Separationseinheit, bei der die Grundwelle über Prismen ausgeblendet wird (Lumonics), oder einem Filter (LAS) der die Grundwelle abblockt.

3.2.5 Frequenzkalibrierung

Zur Frequenzkalibrierung der Farbstofflasersysteme stand ein Wavemeter der Firma Burleigh Instruments Inc., Model WA-4500, zur Verfügung. Das Wavemeter arbeitet nach folgendem Prinzip [23]:

Mit Hilfe zweier Fabry-Perot-Etalons werden die beiden Interferogramme eines festeingebauten stabilisierten Helium-Neon-Lasers bekannter Wellenlänge mit den jeweiligen Interferogrammen des zu kalibrierenden Lasers verglichen.

Die beiden Etalons im Wavemeter WA-4500 besitzen unterschiedliche Konfigurationen und Auflösung. Etalon A besteht aus zwei gegeneinander verkippten Spiegeln, während es sich bei Etalon B um ein sogenanntes fixed-air-gap Etalon handelt, das aus zwei planparallen Spiegeln in einem festgelegten Abstand besteht.

Die Interferenzmuster beider Etalons werden mit Hilfe von CCD-Zeilenkameras aufgenommen und in einem Rechner analysiert.

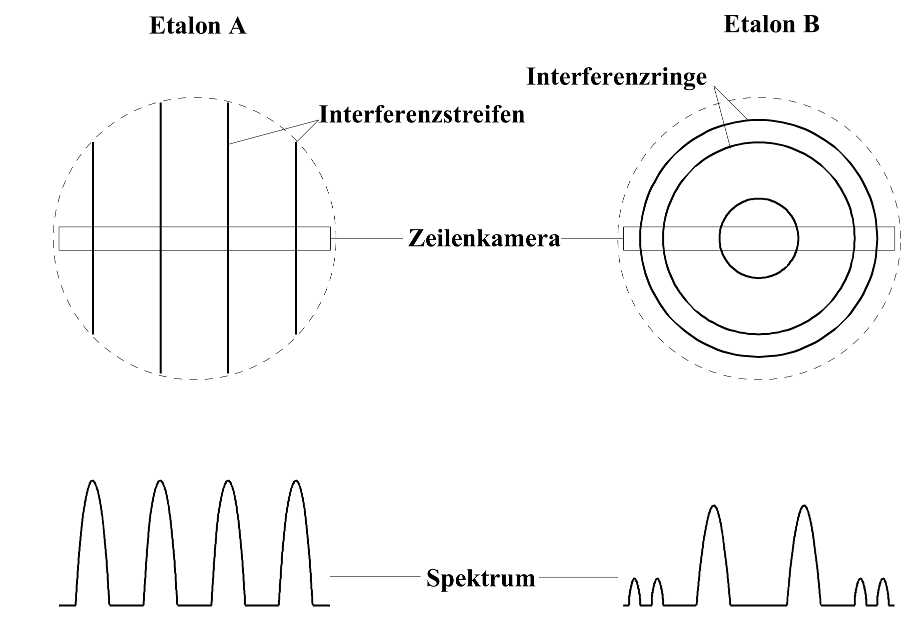


Abbildung 15: Interferogramme des Wavemeters

Abbildung 15 zeigt die Interferenzmuster die beide Etalons erzeugen und die daraus resultierenden Spektren.

Etalon A wird mit kollimiertem Licht bestrahlt und erzeugt parallele Interferenzstreifen, deren Abstand proportional zu der einfallenden Laserwellenlänge ist. Die unbekannte Laserwellenlänge lässt sich dann in erster Näherung nach folgender Gleichung berechnen:

$$\lambda_{\text{unbekannt}} = \frac{d_{\text{unbekannt}}}{d_{\text{HeNe}}} \times \lambda_{\text{HeNe}}$$

Mit

$d_{\text{unbekannt}}$ = Interferenzstreifenabstand unbekannte Laserwellenlänge

d_{HeNe} = Interferenzstreifenabstand HeNe-Laser.

Etalon B besitzt zur genaueren Bestimmung der Wellenlänge einen etwa zehnmal größeren Spiegelabstand. Es liefert ein Interferenzmuster aus konzentrischen Ringen, deren Abstand zueinander von der Spiegellänge des Etalons und der einfallenden Strahlung abhängen. Da es hierzu mit divergentem monochromatischem Licht bestrahlt werden muss, ist seine Empfindlichkeit wesentlich geringer als die von Etalon A.

3.2.6 Strahlungsintensität

Um die Intensität der Laserstrahlung den Experimenten anzupassen, kann die Leistung der Pumplaser über die Spannung der Gasentladung beim Excimer-Laser, bzw. der Blitzlampen beim Nd:YAG-Laser variiert werden. Allerdings ist das aufgrund der vorgegebenen Spannungsintervalle der Netzgeräte nicht kontinu-

ierlich möglich. Da die Abschwächung über die Pumplaser erfolgt, ist man dabei durch den Schwellenwert für die Laseroszillation der Farbstofflaser nach unten beschränkt. Um diese Nachteile zu umgehen wurde ein, in der Abteilung nach [24] aufgebauter, manueller Abschwächer verwendet. Der Abschwächer besteht aus zwei $LiNbO_x$-Keilen die auf gegenläufigen Drehtischen montiert sind. Er wird im Strahlengang eines Lasers platziert und schwächt den Strahl umso stärker ab, je flacher dessen Einfallswinkel auf die $LiNbO_x$-Keile ist. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus erfolgt die Strahlversatzkorrektur automatisch. Dieser Aufbau hat den großen Vorteil, dass die Laser mit optimalen Betriebsparametern arbeiten können und die Abschwächung der Laserpulse kontinuierlich möglich ist.

3.3 Molekülstrahlapparatur

3.3.1 Aufbau

Abbildung 16 zeigt die von mir in dieser Arbeit verwendete Molekülstrahlapparatur in ihrer letzten Ausbaustufe. Sie besteht aus der evakuierten Vor- und Ionisierungskammer in die mit Hilfe der, für das jeweilige Experiment geeigneten, Düse die Probe gasförmig expandiert wird. Der erzeugte Molekülstrahl wird von der fokussierten Strahlung der Laser im Abzugsfeld des Flugzeit-Massenspektrometers senkrecht gekreuzt. Die so erzeugten Ionen werden in dem elektrischen Feld senkrecht zu Molekülstrahl und einfallender Laserstrahlung beschleunigt und gelangen in die feldfreie Driftröhre des Massenspektrometers. Dort erfolgt die Massentrennung über die unterschiedliche Flugzeit. Nach Verlassen der Driftstrecke treffen die Teilchen auf den Detektor und erzeugen dort einen Sekundärelektronenstrom.

3.3.2 Vakuumkammer

Die Vakuumkammer ist aus Edelstahl gefertigt und besteht aus der Vorkammer mit 70 l und der Ionisierungskammer mit 9 l Volumen. Die Ionisierungskammer hat die Masse 30 cm × 20 cm × 20 cm, in ihr befindet sich die Repellerplatte des Abzugsfelds und das Flugzeitmassenspektrometer ist daran angeflanscht. Dieser Teil der Apparatur stand zu Beginn meiner Arbeit zur Verfügung und wurde in der Arbeitsgruppe erfolgreich bei REMPI- und ZEKE-Experimenten an Van der Waals-Komplexen eingesetzt [25] [26] [27]. Aufgrund der experimentell wesentlich aufwendigeren Herstellung der Metallhydride bzw. der Hochtemperaturmoleküle waren im Laufe der Experimente umfangreiche Um- und Ausbauten an der Apparatur nötig, um sie den jeweiligen Anforderungen anzupassen. Die Vorkammer wurde, mit ihrer Größe von 50 cm × 40 cm × 40 cm und den zahlreichen Flanschen, deshalb so ausgelegt, dass sie größtmögliche Flexibilität beim Aufbau der Experimente bietet und zusammen mit der vorhandenen, bewährten und in ihren Betriebsparametern bekannten Apparatur, betrieben werden kann. Daneben

mussten, auf das jeweilige Experiment abgestimmt, Hochvakuumdurchführungen für Hochspannung, hohe Stromstärken, Kühlwasser, Gasversorgung, Temperaturmessung und elektrische Steuerleitungen entworfen werden. Die beiden Kammern können durch einen ebenfalls neu entwickelten Skimmer mit Ventil voneinander getrennt werden.

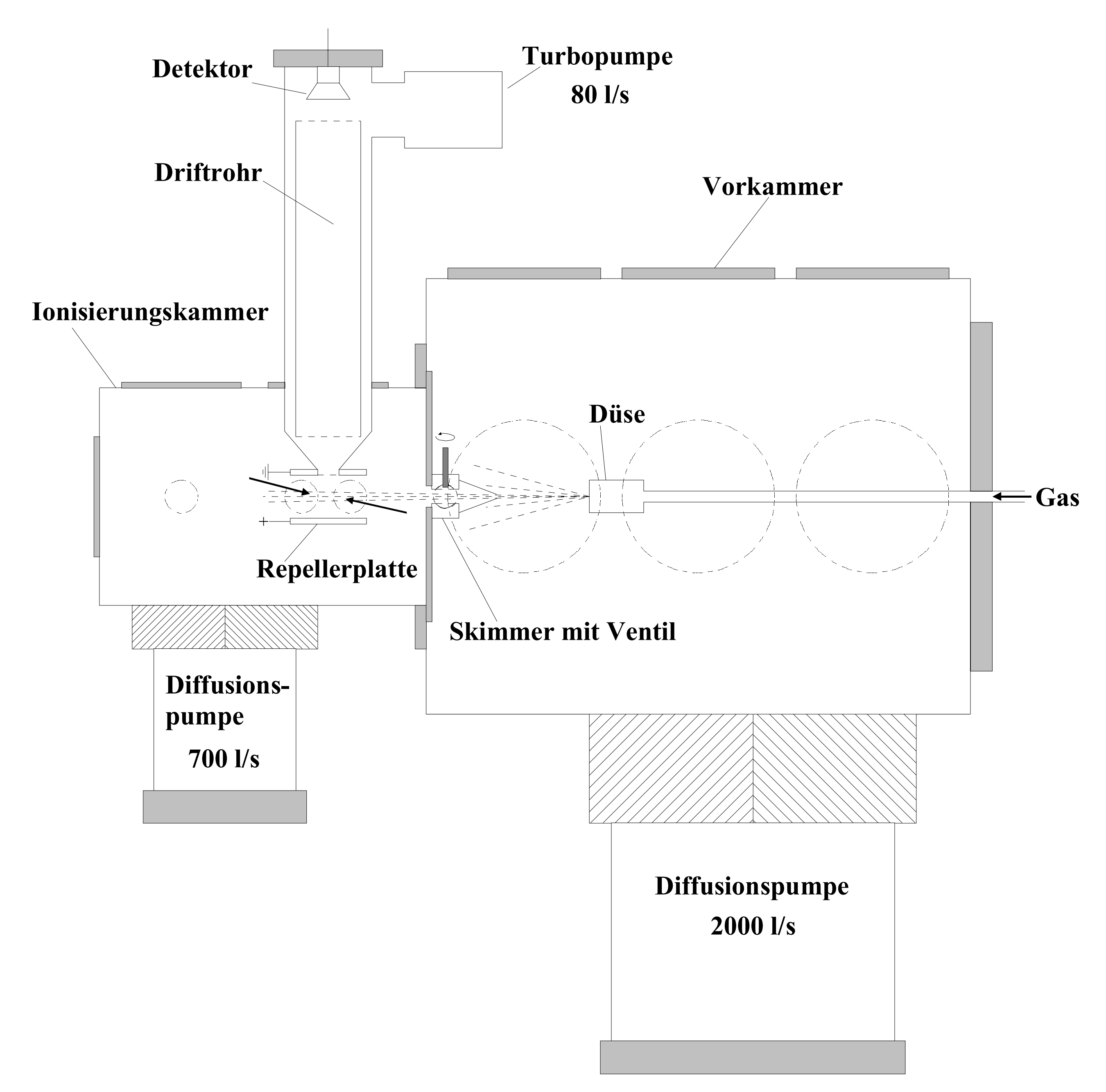


Abbildung 16: Aufbau der Molekülstrahlapparatur

Die Apparatur wird durch Diffusionspumpen evakuiert. An die Vorkammer ist eine Diffusionspumpe (Edwards E 09) mit einer Pumpleistung von 3000 l/s mit vorgeschaltetem wassergekühltem Öl-Baffle montiert, woraus eine effektive Pumpleistung von etwa 2000 l/s resultiert. Als Vorpumpe dient eine Rotationspumpe (Edwards E2M-40) mit einem Saugvermögen von 40 m^3/h. Die Diffusi-

onspumpe der Ionisierungskammer, ebenfalls mit Öl-Baffle, hat eine Pumpleistung von 700 l/s (Edwards Diffstak 180) und die Vorpumpe (Edwards E2M-18) von 18 m^3/h. Die Öl-Baffle unterdrücken die Diffusion des Pumpenöls in die Kammer und helfen so das Hintergrundsignal des Massenspektrums klein zu halten und das Beschlagen der Einkoppelfenster für die Laser mit dem Öl zu verringern.

Der mit diesen Pumpen erreichbare Enddruck in der Kammer liegt unter 10^{-5} mbar.

3.3.2.1 Skimmer mit Ventil

Diese selbstentwickelte Skimmer-Ventil-Einheit besteht aus einem Messingkonus mit einer Öffnung von 3 mm, der auf das Ventilgehäuse montiert ist. Der sehr kompakte Aufbau des Ventils konnte durch die Modifizierung eines kommerziellen Kugelventils, welches über einen kleinen 12 V-Gleichstrommotor mit zwischengeschaltetem mehrstufigen Planetengetriebe angetrieben wird, realisiert werden.

Der große Vorteil dieser Baugruppe ist die Möglichkeit Ionisierungs- und Vorkammer voneinander abzutrennen, so dass nicht jedes Mal das Vakuum der Ionisierungskammer gebrochen werden muss, wenn Arbeiten an der Probenquelle durchgeführt werden. Da nach Belüftung der Ionisierungskammer die Apparatur über Nacht evakuiert werden muss, um wieder auf einen geeigneten Arbeitsdruck zu kommen, bedeutet dies eine erhebliche Zeiteinsparung.

Neben diesem praktischen Vorteil, bietet der Skimmer auch Vorteile für das Experiment. Da der Skimmer nur den zentralen Bereich des Gasstrahls durchlässt, werden die Teilchen mit größerer kinetischer Energie senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, also höherer Temperatur, abgeschnitten, man spricht auch von geometrischer Kühlung des Strahls. Ein weiterer großer Vorteil ist die Tatsache, dass beide Kammern unabhängig voneinander gepumpt werden können. So kann aufgrund der kleinen Öffnung des Skimmers in der Ionisierungskammer ein sehr kleiner Arbeitsdruck aufrechterhalten werden, was das Rauschen des Massenspektrometers verbessert, ohne dass man darauf bei der Erzeugung des Gasstrahls Rücksicht nehmen muss.

Um den zentralen Bereich des Gasstrahls durch den Skimmer in die Ionisierungskammer expandieren zu können, wurde eine über Mikrometerschrauben angetriebene, in zwei Achsen verschiebbare Positioniereinheit gebaut, auf der die Düse montiert wird. Diese Positioniereinheit wird von außen über manuelle Manipulatoren bedient.

3.3.3 TOF-MS

Das verwendete Flugzeitmassenspektrometer ist insgesamt 50 cm lang und hat einen Innendurchmesser von 7 cm.

Die Probe wird von der Laserstrahlung zwischen der Repellerplatte und einer zweiten, geerdeten Platte ionisiert. Um die entstandenen positiv geladenen Ionen zu detektieren wird an der Repellerplatte eine Spannung von 900 V angelegt. In dem statischen elektrischen Feld werden die Ionen von der Repellerplatte weg, in Richtung der geerdeten Platte beschleunigt. Diese Platte besitzt in ihrer Mitte als Eintrittsöffnung in das Flugrohr des TOF-MS eine 5 mm große Bohrung, welche von einem Mikrogitter überspannt wird. Dieses Kupfermikrogitter (Buckbee-Mears Co. Mn-17) wird verwendet um das Beschleunigungsfeld zwischen den beiden Platten möglichst homogen zu gestalten, seine Maschengröße beträgt 0.34 mm und seine Drahtstärke 0.25 mm, woraus eine Transmission von 90% resultiert.

Nach Eintritt der Ionen in das Flugrohr des TOF-MS gelangen sie in die Driftröhre mit 40 cm Länge und 3.3 cm Durchmesser. Deren Enden sind ebenfalls mit dem Kupfermikrogitter abgedeckt um feldfreie Bedingungen auf der Driftstrecke der Ionen zu gewährleisten. Das Driftrohr ist normalerweise geerdet, kann aber auch, um zwischen zweiter Abzugsplatte und Driftrohr eine Nachbeschleunigungsstrecke aufzubauen, auf ein negatives Potential gelegt werden.

Nach der Massentrennung der Ionen im Driftrohr, treffen sie am Ende des Flugrohrs auf den Teilchendetektor, wo sie einen Stromfluss erzeugen, der als Spannung gemessen werden kann.

Das Flugzeitmassenspektrometer wird von einer Turbo-Molekularpumpe (Elettrorava ETP 4/80G) mit einer Leistung von 80 l/s auf einen Enddruck von $< 10^{-7}$ mbar evakuiert.

3.3.3.1 Detektor

Zur Detektion der Teilchen, die das Driftrohr passiert haben, werden MCP's (Multi-Channel- oder Micro-Channel-Plate) [28] verwendet. Sie arbeiten als Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit kontinuierlicher Dynode.

Eine MCP besteht aus dünnen Glaskanülen, die senkrecht zur Plattenoberfläche hexagonal gepackt sind und deren Innenseite mit einer Widerstandsschicht aus Bleioxid beschichtet ist. Jedes Röhrchen bildet einen eigenen SEV. Liegt zwischen Vorder- und Rückseite der Multi-Channel-Plate eine Spannung an, so dient diese hochohmige Widerstandsschicht als kontinuierliche Dynode. Sie stellt einen kontinuierlichen Spannungsteiler dar und liefert die Sekundärelektronen zur Stromverstärkung. Trifft ein Teilchen mit genügend hoher Energie auf die Kanalwand einer MCP, so löst es Sekundärelektronen aus, die in die Richtung von hö-

herem Potential beschleunigt werden, erneut die Wand treffen, weitere Sekundärelektronen auslösen und so eine Elektronenlawine erzeugen, welche als Spannung nachweisbar ist.

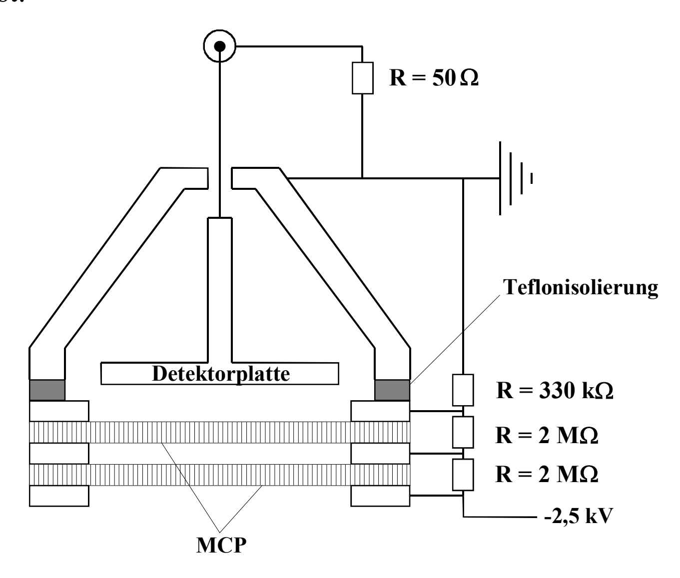


Abbildung 17: Detektor

Abbildung 17 zeigt die Beschaltung des verwendeten Teilchendetektors, sie wurde für einen Abschlusswiderstand von 50 Ω ausgelegt. Die verwendeten MCP's (Firma Galileo Optics) haben einen Durchmesser von 25 mm und eine Dicke von 0.5 mm, der Innendurchmesser der Kanülen ist etwa 20 µm. Ihr Verstärkungsfaktor liegt bei 10^3 pro Platte.

Im verwendeten Teilchendetektor sind zwei Platten hintereinandergeschaltet und seine Verstärkung ist damit 10^6, seine Anstiegszeit < 20 ns.

Der Arbeitsdruck dieses Detektors muss kleiner als 10^{-4} mbar gehalten werden um die Ionenrückkopplung durch Restgas möglichst klein zu halten. Restgasteilchen können durch die ausgelösten Sekundärelektronen ionisiert werden, sie werden dann in den MCP's in Richtung der Vorderseite beschleunigt und können ebenfalls Sekundärelektronen erzeugen, dieser Nachimpuls verbreitert das Ursprungssignal.

3.3.4 Probenquellen

Die untersuchten Substanzen wurden bis auf ein Experiment alle in einem gepulsten Gasstrahl erzeugt. Hierfür wurden mehrere, speziell für die jeweiligen Experimente entwickelte, Düsen verwendet.

3.3.4.1 Kontinuierliche Düse

Bei dieser Düse handelt es sich um die einzige kontinuierliche Düse, die während dieser Arbeit verwendet wurde. Sie wurde anhand der Erfahrungen in der Arbeitsgruppe mit der Synthese und Untersuchung von Metallhydriden aufgebaut [29], [30], [31]. Die Metallhydride werden hier in einer kontinuierlichen Hochspannungsgasentladung unter Wasserstoffatmosphäre dargestellt.

In einem Quarzrohr von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser befinden sich zwei Hohlelektroden, dort wird das Metall platziert. An den Enden des Quarzrohrs wird reiner Wasserstoff eingeleitet und mit einem Hochspannungsnetzgerät (maximal 6 kV/300 mA) entladen. Der Gasdruck im Entladungsrohr wird bei 5 mbar gehalten. Die Elektroden erwärmen sich bei der Entladung und verdampfen das Metall. In der Entladung entsteht das Metallhydrid. Das Quarzrohr besitzt in der Mitte eine nach innen gezogene Spitze mit einer Öffnung von 1 mm und ein angesetztes 12 mm starkes Rohrstück. Über eine ½-Zoll Cajun-Ultratorr-Durchführung wird die Düse an die REMPI-Apparatur angekoppelt, und die Gasmischung mit dem entstandenen Metallhydrid ins Vakuum expandiert.

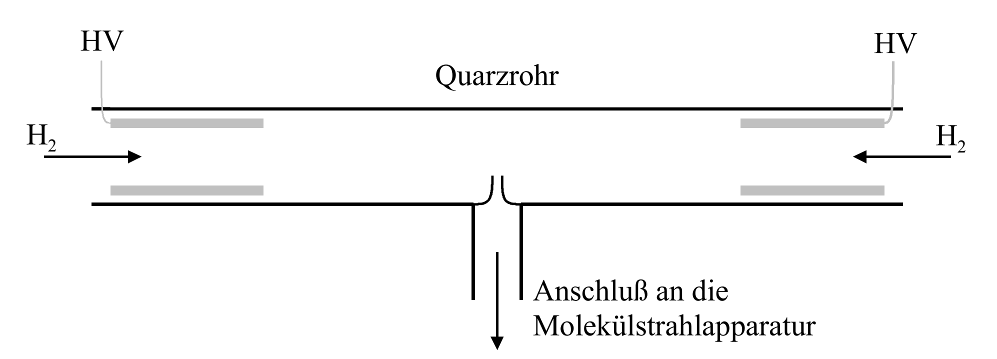


Abbildung 18: Düse für kontinuierliche Entladung

Für diese Anordnung spricht die erfolgreiche Herstellung der Metallhydride bei der IR-spektroskopischen Untersuchung dieser Spezies mit cw-Lasern in unserer Arbeitsgruppe. Ein Nachteil ist eindeutig der, durch die kontinuierliche Düse verursachte, für ein gepulstes Experiment unnötig hohe Gasdurchsatz, der mit der vorhandenen Pumpenkonfiguration keinen optimalen Arbeitsdruck in der REMPI-Apparatur zuließ.

3.3.4.2 Gepulste Düsen

Um diesen hohen Gasdurchsatz zu vermeiden wurden mehrere gepulste Probenquellen entwickelt und getestet.

Als Basis für alle gepulsten Experimente wurde eine kommerziell erhältliche Düse der Firma General Valve verwendet. Es handelt sich um eine elektromagnetisch betriebene Düse. Ein Dauermagnet mit daran befestigter Teflonspitze wird gegen die Kraft einer Feder bei angelegter Spannung in eine elektrische Spule gezogen und öffnet die Düse. Durch die Federkraft wird sie wieder geschlossen sobald kein Strom mehr fließt. Ein zweite Feder dämpft die Bewegung der Düsenspitze, um störende Resonanzen unterdrücken. Über die Federvorspannung der Düse, der angelegten Spannung und der Dauer des Strompulses lässt sich Öffnungshub und -dauer der Düse bestimmen.

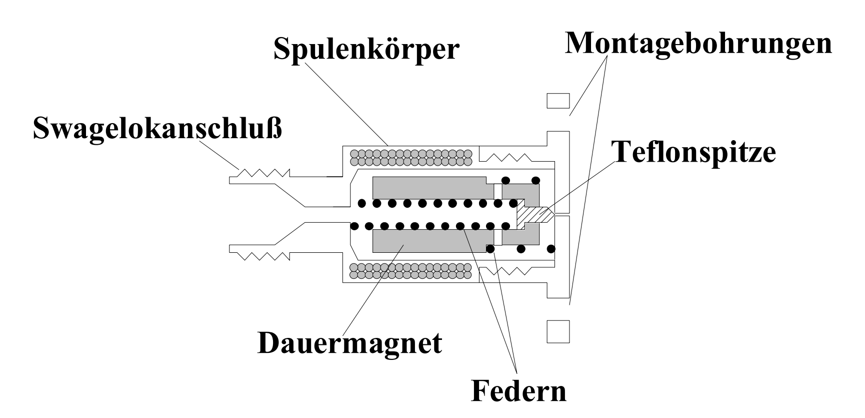


Abbildung 19: General Valve Düse

Es wurde mit Spannungen zwischen 60 und 90 V gearbeitet, die Pulslängen des Steuergeräts lagen zwischen 500 und 800 µs.

Die Düsenöffnung hat einen Durchmesser von 0.5 mm und eine Länge von 2 mm. Die Gaszufuhr erfolgt über den hohlgebohrten Dauermagneten axial durch die Düse, der Spulenkörper besitzt einen ¼-Zoll-Swagelok-Anschluss um eine Gasleitung zu montieren.

Zur Darstellung der jeweiligen Zielsubstanz wurden verschiedene Düsenaufsätze entwickelt und eingesetzt, die entweder direkt auf die General Valve Düse montiert wurden, wenn sich die gepulste Düse in der Vakuumkammer befand (vgl. **Abbildung 16**), oder falls sich die Düse auf einem Flansch außerhalb der Kammer befand an dessen Innenseite befestigt wurden.

3.3.4.3 Gepulste Entladung

Um die Darstellung von Metallhydriden in einer Gasentladung auf ein gepulstes Experiment zu übertragen wurde der in **Abbildung 20** gezeigte Düsenaufsatz konstruiert. Nach diesem Schema aufgebaute Düsenvorsätze kamen bei Versuchen zur Darstellung von BaH, AlH, CdH und ZnH zum Einsatz.

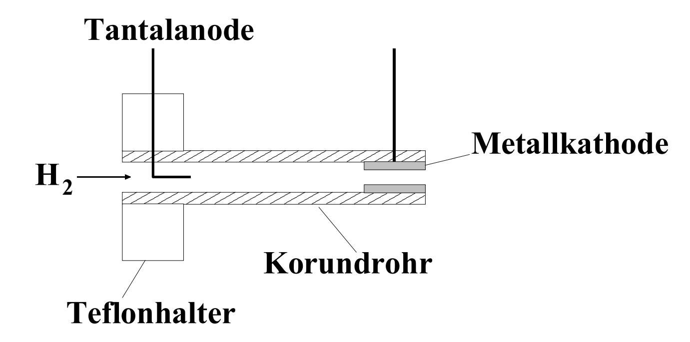


Abbildung 20: Düsenaufsatz für gepulste Entladung

Der Entladungsaufsatz befindet sich auf der Vakuumseite der REMPI-Apparatur. An den Elektroden liegt die Hochspannung einer Gleichstromquelle an. Aufgrund des geringen Drucks in der Kammer kommt es zu keiner Entladung. Sobald aber die gepulst betriebene General Valve Düse öffnet und der Gasstoß in die Kammer expandiert, steigt der Druck im Korundrohr und die Gasentladung zündet. Das Metall, dessen Metallhydrid gebildet werden soll, ist als Kathode geschaltet. Seine Oberflächenatome verdampfen teilweise in der Entladung und reagieren im Entladungsplasma mit dem Wasserstoff. Fällt der Druck im Laufe der Expansion des Gases in die Kammer wieder unter den entsprechenden Wert, reißt die Entladung ab.

Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass die Hochspannung nicht geschaltet werden muss, die Entladung ist in jedem Fall mit der Düse synchronisiert.

Es wurde mit Innendurchmessern des Al_2O_3-Rohrs von 2-4 mm, Rohrlängen von 15-55 mm und Elektrodenabständen von 5-45 mm experimentiert.

Als Hochspannungsquellen standen ein Netzgerät der Firma Hewlett-Packard (6515A; 0-1600 V, 0-5 mA) und ein, in der Abteilung aufgebautes, Netzgerät das eine Spannung von 0-2.5 kV und einen Strom von maximal 400 mA liefern kann zur Verfügung. Die Stromstärke des intern aufgebauten Netzgeräts musste über Schiebewiderstände angepasst werden.

3.3.4.4 Gepulste heiße Düse

Diese Düsenaufsätze wurden konstruiert um die Hydride der Metalle darzustellen, die bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff direkt das entsprechende Metallhydrid bilden.

Der in **Abbildung 21** dargestellte Aufsatz besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem Innendurchmesser von 1.5 cm der unten geschlossen ist und auf der Oberseite eine Reinigungs- und Nachfüllöffnung besitzt die mit einer Schraubkappe verschlossen werden kann. An diesen Zylinder sind Edelstahlrohre mit 3 mm Innendurchmesser angesetzt, die zur Gaszuführung und als Düsenöffnung dienen.

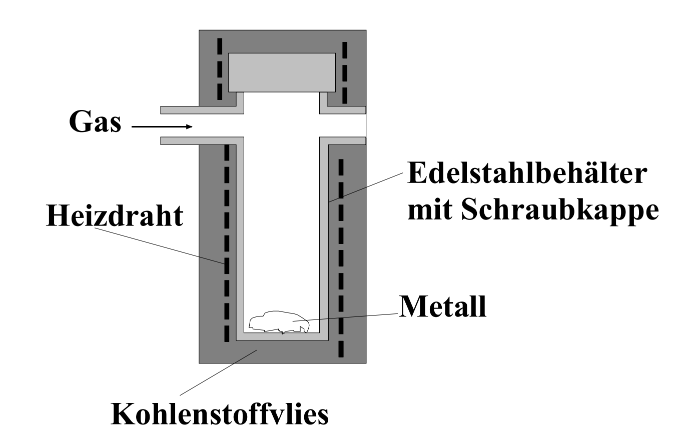


Abbildung 21: Düsenaufsatz zur Metallverdampfung

Befestigt wird der Düsenaufsatz über ein Cajun-Fitting an einem Flansch an der Kammerwand, die gepulste General Valve-Düse befindet sich außerhalb der Vakuumkammer. Die Heizung besteht aus einem flachen Cronix-Draht (NiCr 80 20) (3 mm breit, 0.3 mm stark) mit dem der Aufsatz umwickelt ist. Der Probenzylinder ist gegen den Heizdraht mit einer dünnen Lage Kohlenstoffvlies isoliert und um Wärmeabstrahlung zu verhindern ist auch der ganze Probenaufsatz mit mehreren Lagen Kohlenstoffvlies umwickelt. Zur Versorgung des Heizdrahts dient ein 30 V/45 A Gleichspannungstrafo, der über einen vorgeschalteten Stelltrafo geregelt wird. Mit diesem Aufsatz wurden die Experimente am Bariumhydrid durchgeführt.

Die nächste Abbildung zeigt eine stark verkleinerte Version der gepulsten heißen Düse.

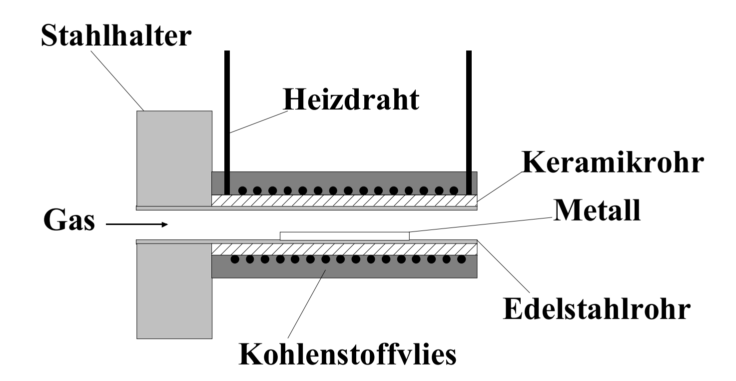


Abbildung 22: Düsenaufsatz zur Metallverdampfung

Dieser Aufsatz wird direkt auf die General Valve Düse montiert. Als Halter für die Heizung und zur Probenaufnahme dient ein dünnes Edelstahlrohr. Es besitzt einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Wandstärke von 0.5 mm. Die eigentliche Heizung besteht aus einem, genau auf das Edelstahlrohr passenden, Keramikrohr das als Träger für den Heizdraht dient und diesen gegen den Rest der Düse elektrisch isoliert. Der Heizdraht (Cronix NiCr 80 20; 0.8 mm $\varnothing$) ist spiralförmig um den Keramikträger gewickelt und zur Isolierung noch mit einem Kohlenstoffvlies ummantelt. Zur Versorgung des Heizdrahts dient dieselbe Trafokombination wie bei dem oben beschriebenen Düsenaufsatz.

Ein speziell zur Darstellung von AlH gebauter Düsenaufsatz zeigt **Abbildung 23**. Bei diesem Aufbau macht man sich zunutze, dass Aluminium wenn es schmilzt, mit Wolfram weder legiert noch abtropft, sondern das Wolfram benetzt und flüssig haften bleibt [32]. Die Heizwendel ist aus 0.5 mm starkem Wolframdraht gefertigt, der zuvor mit 0.02 mm starkem Aluminiumdraht umwickelt wurde. Die Wolframwendel ist frei hängend montiert und wird von derselben Trafo-Kombination wie oben mit Strom versorgt.

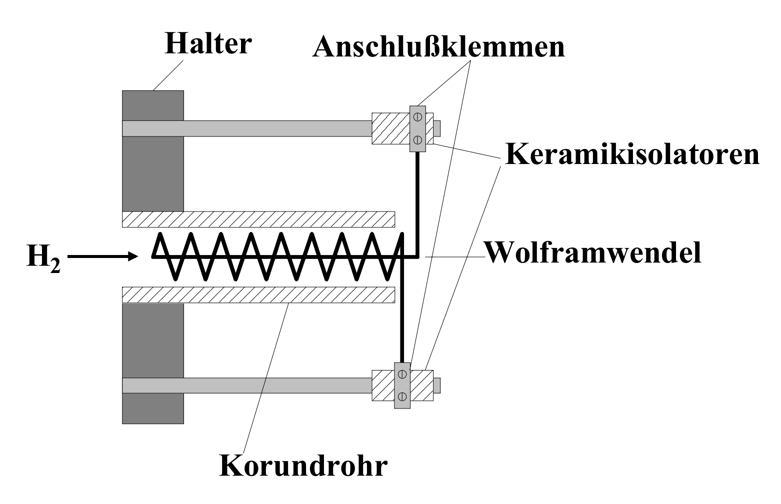


Abbildung 23: Düsenaufsatz zur Aluminiumverdampfung

Das Keramikrohr mit 8 mm Innendurchmesser und 35 mm Länge dient als Reaktionsraum, in dem das expandierte Wasserstoffgas und die verdampften Aluminiumatome reagieren.

3.3.4.5 Gepulste heiße Düse mit Kühlung

Bei allen obigen gepulsten Anordnungen ist die Düse, vielmehr der temperaturempfindliche elektromagnetische Teil des Ventils, in thermischem Kontakt mit den, Teilen die bei der Probenerzeugung heiß werden. Alle Experimente mit diesen Düsen leiden deshalb unter den Beschränkungen der Heizleistung bzw. des Entladungsstroms, die vorgenommen werden müssen, um den sicheren Betrieb der Düse gewährleisten zu können.

Aus diesem Grund wurde eine Düse entwickelt und gebaut, bei welcher der temperaturempfindliche elektromagnetische Teil wassergekühlt ist und die Probe unabhängig geheizt werden kann.

Im Gegensatz zu den anderen Düsenanordnungen, wird bei dieser Düse die Probe bereits vor der Expansion verdampft. Es lassen sich also auch ganz andere Druckverhältnisse als bei den anderen Anordnungen einstellen und die Expansionskühlung der entstandenen Teilchen noch besser nutzen.

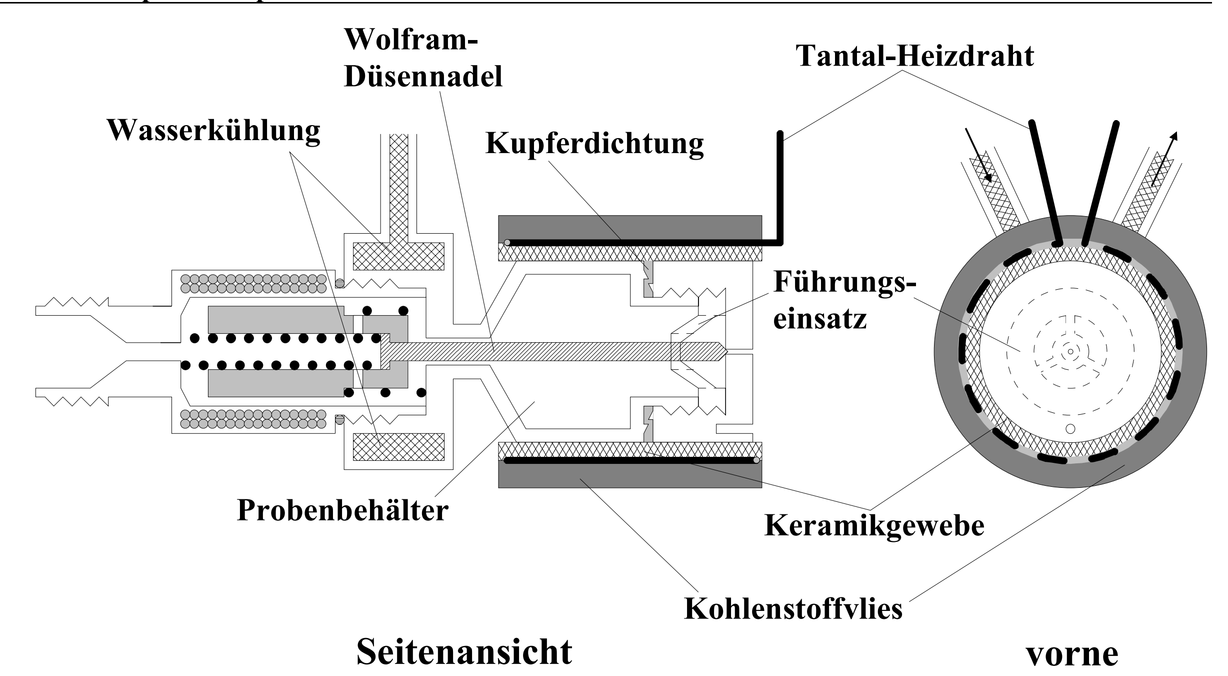


Abbildung 24: gepulste heiße Düse mit Kühlung

Wie aus **Abbildung 24** ersichtlich, wird von der General Valve Düse nur der Spulenkörper, der Dauermagnet und die Federn weiterverwendet. Der Düsenkörper wurde komplett neu entwickelt. Er ist aus Edelstahl gefertigt und im Bereich des Magnetventils wassergekühlt, während der vordere Bereich um Probenbehälter und Düsenöffnung geheizt werden kann.

Der ganze Düsenkörper besitzt eine Länge von ca. 40 mm und einen Durchmesser von 20 mm. Er wird gegen den Spulenkörper durch einen O-Ring abgedichtet. Die Aufnahme für den Spulenkörper wird ringförmig von Kühlwasser umspült, welches über die angeschweißten Rohrstutzen und ¼-Zoll-Swagelok-Fittinge angeschlossen werden kann.

Die Durchführung zwischen gekühltem und geheiztem Teil der Düse wurde möglichst dünnwandig gehalten, um den Wärmefluss innerhalb des Düsenkörpers und damit die benötigte Kühlleistung klein zu halten.

Die Düsennadel, welche die Düsenöffnung im heißen Teil der Düse öffnet und schließt, wird hinten, wie in der ursprünglichen General Valve Konstruktion, von Dauermagnet und Feder gehalten. Kurz vor der Düsenöffnung war jedoch wegen ihrer Länge ein Drehteil als Führung nötig, um die Nadel auf die Düsenöffnung zu zentrieren. Die Nadel besteht aus einem Wolframstab mit 1.5 mm Durchmesser mit geschliffener und polierter Spitze. Versuche mit verschiedenen gehärteten Stählen als Nadelmaterial scheiterten an der mangelnden Standfestigkeit des Stahls. In die Nadelspitzen hatte sich innerhalb kurzer Zeit der Rand der Düsenöffnung eingeschlagen und die Düse wurde undicht.

Die Nadeldurchführung von gekühltem zu heißem Teil der Düse dient gleichzeitig der Gaszufuhr und hat deshalb einen 0.3 mm größeren Durchmesser als die Wolfram-Düsennadel.

Der vordere geheizte Teil der Düse dient als Behälter für das zu verdampfende Probenmaterial. Um die Düse reinigen und befüllen zu können ist die vordere Kappe mit der Düsenöffnung aufgeschraubt. Die Düsenöffnung selber hat einen Durchmesser von 0.5 mm und eine Länge von 4 mm. Diese Kappe wird gegen den Probenbehälter mit Hilfe von Dichtringen aus 0.2 mm starker Kupferfolie abgedichtet. Die Kupferfolie wird dazu von den Schneidringen an den Dichtflächen von Behälter und Kappe gequetscht.

Um die Düsennadel, die ja nur von dem Dauermagneten des elektromagnetischen Ventils gehalten wird, auf die Düsenöffnung zu zentrieren und diese sicher zu verschließen, ist in die Düsenkappe ein Drehteil aus Edelstahl eingesetzt, welches die Nadel kurz vor der Öffnung führt. Dieses Drehteil ist, um die Düse reinigen zu können, in die Kappe eingeschraubt. Damit der Gasfluss in dem Probenbehälter der Düse nicht behindert wird, ist die Führungshülse der Düsennadel nur an drei schmalen Auslegern befestigt, die sie mit dem Gewindeeinsatz verbinden, welcher in die Düsenkappe geschraubt wird. Dies ist aus dem gestrichelt dargestellten Umriss des Führungseinsatzes in der Vorderansicht der Düse in **Abbildung 24** ersichtlich.

Schließlich verfügt die Düsenkappe noch über eine Bohrung, die zur Aufnahme eines Thermoelements (NiCr-Ni) dient.

Der Probenbehälter wird von einem hochtemperaturbeständigen Glasfasergewebe mit ca. 2 mm Dicke (Zetex 1100 der Firma Kager, beständig bis 1100°C) elektrisch gegen den Heizdraht isoliert. Bei dem Heizdraht handelt es sich um einen 0.7 mm starken Tantal-Draht. Der Draht wird zu einer Heizschlange verarbeitet und dann zu einem Zylindermantel gebogen, der auf dem Zetex-ummantelten Probenbehälter klemmt. Diese Anordnung des Heizdrahts hat gegenüber der Wicklung als Heizspirale um den Probenbehälter den Vorteil, dass die Wärmeausdehnung des Tantal-Drahts hauptsächlich parallel zur Achse des Probenbehälters erfolgt, sich der Durchmesser des „Heizzylinders“ nur gering vergrößert und so der thermische Kontakt zwischen Heizdraht und Probenbehälter erhalten bleibt. Zur Isolierung ist der Tantaldraht dann noch mit einem Kohlenstoffvlies ummantelt.

Als Spannungsversorgung dient wiederum die bereits oben erwähnte Kombination eines 30 V/45 A Gleichspannungstrafos mit einem Stelltrafo.

3.4 Systemsteuerung und Messwerterfassung

Die gepulste Durchführung des Experiments erfordert eine möglichst exakte zeitliche Abstimmung von Düse, Lasern und Messwerterfassung aufeinander. **Abbildung 25** zeigt in einem Blockdiagramm die Synchronisierung der einzelnen Komponenten. Weiß unterlegt sind die, zur Erzeugung und zeitlichen Abstimmung der Taktsignale nötigen, Geräte. Die schraffierten Blöcke bezeichnen die am eigentlichen REMPI-Experiment beteiligten Komponenten, während die Messwerterfassung grau unterlegt ist.

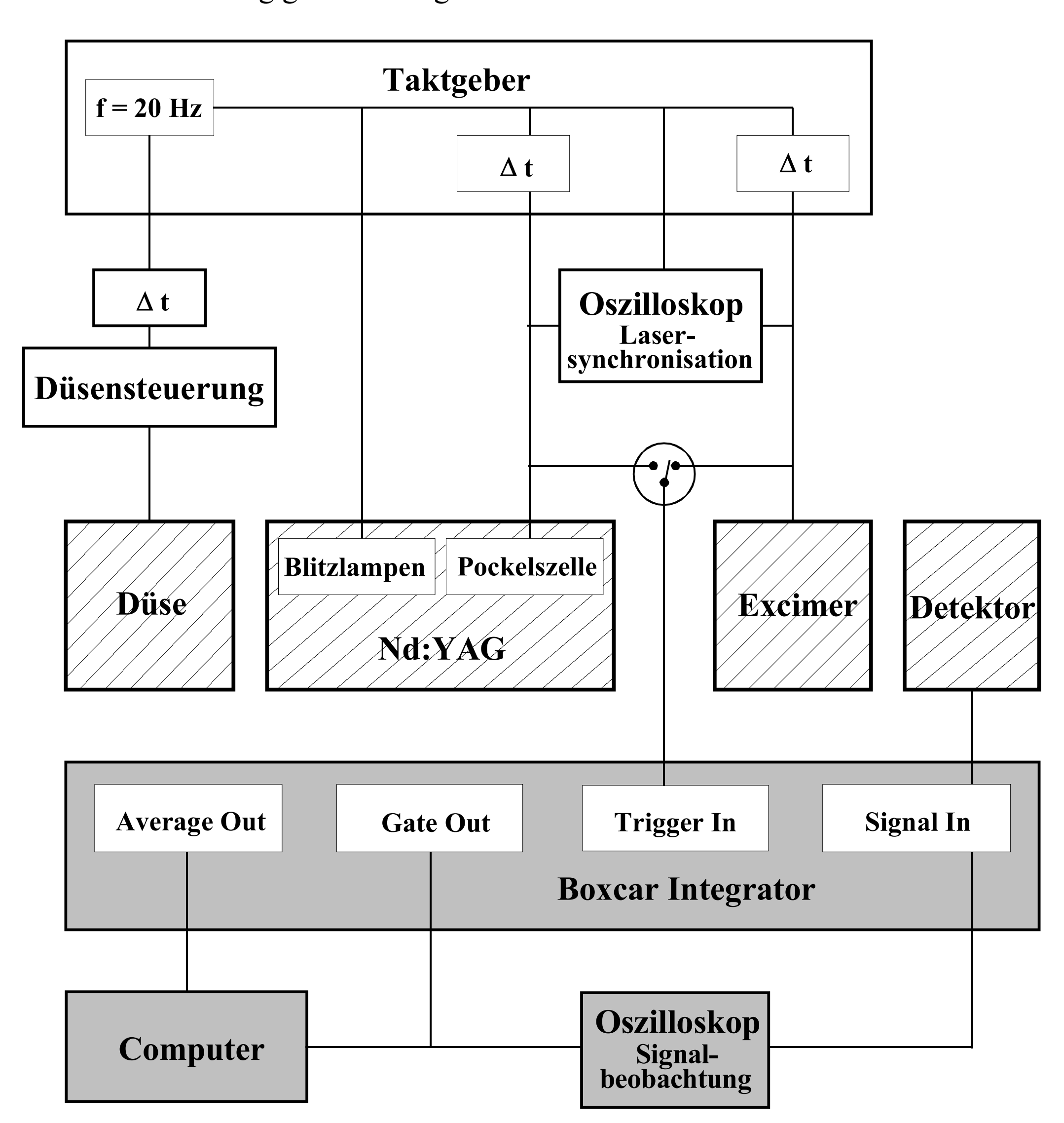


Abbildung 25: Schema der Systemsteuerung

Die Wiederholrate mit der das Experiment durchgeführt wird beträgt 20 Hz. Diese ist durch die maximale Pulsfrequenz der Lumonics Farbstofflaser festgelegt.

Als zentraler Taktgeber dient ein in der Abteilung aufgebautes Steuergerät das diesen Systemtakt von 20 Hz in PLL-Schaltung (phase-locked-loop) von einem Schwingquarz erzeugt (Mastertrigger) und davon zwei weitere, zeitlich verzögerbare Steuersignale ableitet. Der Jitter (zeitliche Schwankung zwischen zwei Takt-

signalen) des Mastertriggers ist < 20 ns, der Jitter zwischen dem Mastertrigger und den daraus abgeleiteten Signalen < 50 ns.

Der Mastertrigger wird verwendet um die Blitzlampen des Nd:YAG-Lasers auszulösen. Ein zeitlich verzögertes einstellbares Signal wird benötigt um die Pockels-Zelle des Nd-YAG-Lasers zu schalten und das andere zeitlich variable Signal steuert den Excimer-Laser an. Da zwischen dem Auslösen des Excimer-Lasers und seinem, von einer Gasentladung gepumpten, Laserpuls eine gewisse Zeitspanne liegt, wird ein schnelles Speicheroszilloskop (Tektronics TDS 320; 100 MHz, 500 MS/s) verwendet um die Steuersignale der beiden Laser so aufeinander abzustimmen dass beide Laser gleichzeitig schießen. Dies gelingt weil die sehr starke und schnelle Gasentladung im Excimer-Laser auf dessen Triggerleitung überspricht und man anhand dieses Übersprechens den Zeitpunkt des Excimer-Pulses gut mit dem Trigger der Güte-Schaltung des Nd:YAG-Lasers in Übereinstimmung bringen kann, siehe **Abbildung 29**.

Um die Düse im zeitlich richtigen Abstand vor den Laserpulsen anzusteuern, wird der Mastertrigger des Taktgebers in einer externen Schaltung variabel um knapp eine Periode verzögert. Über die zwischengeschaltete Düsensteuerung lassen sich Öffnungshub und Öffnungszeit der Düse und damit die Gasmenge im Strahl, an das jeweilige Experiment anpassen.

Je nachdem welcher der beiden Laser als Ionisierungslaser dient, wird dessen Taktsignal als Systemtrigger der Messwerterfassung verwendet. Der Teilchendetektor erzeugt beim Auftreffen eines Teilchens ein kurzes Spannungssignal, welches an einem zweiten Speicheroszilloskop (ebenfalls Tektronics TDS 320) dargestellt wird. Wird das Oszilloskop mit dem Taktsignal des Ionisierungslasers getriggert, so ist der Zeitpunkt zu dem es eine Spannung anzeigt ein Maß für die Masse des auslösenden Teilchens. Über das Oszilloskop kann direkt das Massenspektrum einer Probe ausgedruckt werden. Gleichzeitig wird es benötigt um das Aufnahmefenster des Boxcar-Integrators (Stanford Research Systems SRS 250) auf das Signal einer bestimmten Masse zu setzen. Der Boxcar-Integrator verstärkt das ausgewählte Massensignal des Teilchendetektors und übergibt das analoge Signal an die A/D-Wandlerkarte des Computers. In Verbindung mit dem Messwerterfassungsprogramm, das die Farbstofflaser während eines Scanvorgangs steuert, kann so der Intensitätsverlauf eines ausgewählten Massensignals in Abhängigkeit der eingestrahlten Laserfrequenz aufgenommen werden.

4 Messungen

4.1 Einleitung

Mit den vorliegenden Experimenten wurde versucht Methoden zu entwickeln, um die höheren elektronischen Zustände von zweiatomigen Metallhydriden und Metallchloride und den entsprechenden zweiatomigen Kationen einer detaillierten spektroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen.

Mit der gewählten Untersuchungsmethode, der massenselektiven Ionisierungsspektroskopie, können elektronische Zustände untersucht werden. Insbesondere die Zweifarbentechnik ermöglicht eine genaue Untersuchung der Ionisierungsenergie dieser Moleküle. Werden die beiden Strahlungsquellen zeitlich unabhängig voneinander angesteuert, sind auch noch Pump-Probe-Experimente möglich, die Lebensdauermessungen an den angeregten elektronischen Zuständen erlauben. Schließlich lassen sich damit auch anwendungstechnisch relevante Elementarprozesse untersuchen, die zum Beispiel in der CVD (chemical vapor deposition) von Halbleitermaterialien eine Rolle spielen.

Neben der apparativ aufwendigen Untersuchungsmethode besteht die größte Schwierigkeit der Experimente darin, die kurzlebigen (Metallhydride) bzw. hochschmelzenden (Metallchloride) zweiatomigen Moleküle unter den, durch die REMPI-Spektroskopie vorgegebenen Rahmenbedingungen, in ausreichender Menge und über einen ausreichend langen Zeitraum darzustellen.

4.2 Ablauf der Messungen

Um das REMPI-Spektrum eines Moleküls beobachten zu können, muss ein Massensignal dieses Moleküls im TOF-Massenspektrometer erzeugt werden. Aus der Abhängigkeit des erzeugten Ionensignals von der Frequenz und damit der Energie der einfallenden Laserstrahlung erhält man das Spektrum. Um ein Spektrum aufnehmen zu können sind folgende Arbeitsschritte nötig.

4.2.1 Erzeugung der UV-Strahlung

Um die Farbstofflaser zu pumpen, stehen zwei verschiedene Lasersysteme zur Verfügung. Sie liefern Strahlung fester Wellenlänge mit Pulslängen im Nanosekunden-Bereich.

Der Excimer-Laser wird mit XeCl als aktivem Medium betrieben und erzeugt damit Strahlung einer Wellenlänge von 308 nm, der Laserpuls ist etwa 25 ns lang. Der verwendete Excimer-Laser Lambda Physik EMG201MSC besitzt eine sehr lange Standzeit, bei gelegentlichem Nachfüllen von HCl (und selten von Xe) kann eine Lasergasmischung über Monate verwendet werden. Seine Ausgangsleistung betrug typischerweise 200 mJ.

Der Nd:YAG-Laser liefert Strahlung von 1064 nm Wellenlänge. Diese wird in einem CD*A-Kristall verdoppelt und diese verdoppelte Strahlung in einem KD*P-Kristall mit der Grundwelle des Nd:YAG-Lasers gemischt. Neben der Grundwelle wird grünes Licht mit 532 nm Wellenlänge und UV-Strahlung mit 355 nm erzeugt. Die drei Wellenlängen werden in einer Separatoreinheit über wellenlängenspezifische Spiegel voneinander abgetrennt und stehen so gleichzeitig zur Verfügung. Es werden mit dem Lumonics HY-1200 bei den, für den Betrieb der Farbstofflaser relevanten, Wellenlängen von 532 nm bzw. 355 nm Ausgangsleistungen von 420 mJ bzw. 190 mJ erreicht. Die Pulslänge beträgt 10 ns.

Die von Excimer- bzw. Nd:YAG-Laser gepumpten Farbstofflaser können durchstimmbare Strahlung im Bereich von 330 – 1000 nm, also überwiegend im Sichtbaren, erzeugen. Die 308 nm des Excimer-Laser eignen sich um Laserfarbstoffe mit einer Emissionswellenlänge von ca. 330 nm bis knapp 900 nm zu pumpen. Mit den 355 nm des Nd:YAG-Lasers werden Laserfarbstoffe im Bereich von 370 nm bis 570 nm gepumpt und mit den 532 nm des Nd:YAG wird der Bereich von 550 nm – 1000 nm abgedeckt. Der Frequenzbereich, der Umfang des durchstimmbaren Frequenzintervalls und die Intensität der erzeugten Strahlung hängen vom verwendeten Farbstoff ab. Um den gesamten Bereich von 330 – 1000 nm abzudecken werden etwa 40 verschiedene Farbstoffe benötigt.

Ein Wechsel des Frequenzbereichs und damit des Laserfarbstoffs erfordert eine sehr sorgfältige Reinigung des Farbstoffkreislaufs, um Absorptionsverluste durch andere Farbstoffreste zu vermeiden.

Um den Wellenlängenbereich der durchstimmbaren Strahlung zu erweitern, kann die Strahlung der Farbstofflaser noch frequenzverdoppelt werden. Die vorhandenen Verdopplerkristalle decken dabei den Bereich von 220 – 360 nm ab. Wobei der BBO-Kristall von 222 – 300 nm und der KD*P-Kristall von 283 – 360 nm verdoppelt. Die so erzeugten UV-Pulse besitzen dann noch eine Pulsdauer von etwa 5 ns.

Der Einfallswinkel, unter dem die Strahlung im Kristall verdoppelt wird, ist frequenzabhängig (phase matching). Er muss deshalb ständig nachgeführt werden, wenn die Wellenlänge des Farbstofflasers durchgestimmt wird. Dazu wird der Verdopplerkristall, synchron mit einem Strahlversatzkompensator, rechnergesteuert auf einem Drehtisch geschwenkt. Damit die maximale Intensität der verdoppelten Strahlung erreicht wird, müssen für jeden Durchstimmbereich Stützpunkte mit optimaler Einstellung manuell ermittelt und in den Rechner eingegeben werden. Daraus wird die Kristallorientierung für den ganzen Durchstimmbereich errechnet. Eine sehr sorgfältige Bestimmung der Stützpunkte ist für eine hohe und gleichbleibende Intensität der verdoppelten Strahlung über den Durchstimmbereich unerlässlich.

Um die Intensität der Laserstrahlung den Experimenten entsprechend anzupassen, kann die Leistung der Pumplaser über die Spannung der Gasentladung beim Excimer-Laser, bzw. der Blitzlampen beim Nd:YAG-Laser variiert werden. Allerdings ist dies aufgrund der vorgegebenen Spannungsintervalle der Netzgeräte nicht kontinuierlich möglich. Die Regelung der Laserintensität über den Pumplaser hat jedoch den weit schwerer wiegenden Nachteil, dass man bei der Abschwächung durch den Schwellwert für die Laseroszillation der Farbstofflaser nach unten beschränkt ist. Um diese Nachteile zu umgehen wurde ein, in der Abteilung nach [24] aufgebauter, manueller Abschwächer eingesetzt. Der Abschwächer besteht aus vier, in zwei Zweiergruppen auf gegenläufigen Drehtischen montierten, Quarzglaskeilen. Er wird im Strahlengang eines Lasers platziert und der Strahl wird umso stärker abgeschwächt, je flacher dessen Einfallswinkel auf die Quarzglaskeile ist. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus erfolgt die Strahlversatzkorrektur automatisch. Dieser Aufbau hat den großen Vorteil, dass die Laser mit optimalen Betriebsparametern arbeiten können und die Abschwächung der Laserpulse kontinuierlich bis zur völligen Auslöschung des Laserlichts möglich ist.

4.2.2 Erzeugung des Gasstrahls

Wie in *Kapitel 3.4* beschrieben, wird die General Valve Düse von dem zentralen Taktgeber über eine Verzögerungsschaltung, um knapp eine Periode versetzt, zeitrichtig vor dem Auslösen der Pumplaser angesteuert. Je nach Abstand der Düse zum Ionisierungspunkt waren unterschiedliche Zeiten nötig. Bei den Experimenten, bei denen nur die Ionisierungskammer zur Verfügung stand und die Düse auf einen Flansch an der Kammerwand montiert war, betrug der Abstand der Düse zum Ionisierungspunkt 7 cm. Die Düse wurde bei dieser Anordnung etwa 1 ms vor den Pumplasern angesteuert. In der letzten Entwicklungsstufe der Apparatur, mit Vor- und Ionisierungskammer (vgl. **Abbildung 16**), war der Abstand Düse – Ionisierungspunkt 14 cm und die Düse wurde ca. 2.2 ms vor den Pumplasern angesteuert.

Die General Valve Düse ist ursprünglich auf einen Betrieb mit 24 V ausgelegt. Um möglichst kurze Gaspulse zu erhalten wird sie jedoch mit sehr kurzen, aber wesentlich höheren Spannungsspitzen angetrieben. Die Dauer des elektrischen Pulses liegt dabei zwischen 500 und 800 µs, bei einer angelegten Spannung von 60 – 90 V. Die tatsächliche Öffnungszeit der Düse wird hierbei nicht durch den elektrischen Steuerpuls, sondern durch die mechanische Trägheit der bewegten Teile der Düse, beziehungsweise durch das Ansprechverhalten der Spule beschränkt.

Bei dem Hinterdruckgas wurde mit einem Druck zwischen 0.5 und 4 bar experimentiert.

Insgesamt muss man sagen, dass alle Betriebsparameter stark von dem verwendeten Düsenaufbau abhängen. So wird der Hinterdruck des expandierten Gases zum Beispiel durch die Leckrate der Düse nach oben limitiert. Des weiteren wird die tatsächliche Länge des Gaspulses wesentlich durch die Form der Düsenöffnung beeinflusst. Es spielt eine Rolle, ob das Gas aus der Düsenöffnung direkt in die Kammer expandieren kann, oder ob es durch aufgesteckte Röhrchen, die als Reaktionsraum für Entladung bzw. Stöße zwischen Atomen (vgl. **Abbildung 20**/**Abbildung 22**) dienen, in die Kammer expandiert.

Letztlich ist es unerlässlich alle Betriebsparameter der Düse experimentell anhand des Massensignals der Zielsubstanz zu optimieren.

4.2.3 Erfassung des Massenspektrums

Um möglichst große Signale im Massenspektrum zu erhalten, müssen so viele Ionen wie möglich erzeugt werden und auch den Detektor erreichen. Da das TOF-MS im verwendeten Aufbau senkrecht zur Flugrichtung der Teilchen im Gasstrahl steht ist der optimale Ionisierungspunkt stark von der Beschleunigungsspannung zwischen Repellerplatte und Eingang des TOF-MS abhängig. Es wurde hier mit 450 V/cm gearbeitet. Die Laser wurden mittig zwischen die Repellerplatten und zentral zur Öffnung des TOF justiert. In der Regel musste die Laserstrahlung fokussiert werden um Massensignale zu erzeugen. Hierzu erwiesen sich, aufgrund der Kammerabmessungen, Quarzglaslinsen mit einer Brennweite von 150 mm als am besten geeignet. Auch hier muss eine Optimierung der Justierung anhand des Massensignals erfolgen, wobei das Signal besonders empfindlich auf den Fokus der Linse ist.

Die Photoionen treffen nun entsprechend ihrer Masse zeitversetzt auf den Detektor. Dort erzeugen sie einen Sekundärelektronenstrom, der am Speicheroszilloskop dargestellt, das Massenspektrum bildet. Die Betriebsspannung des Detektors war üblicherweise 2500 V.

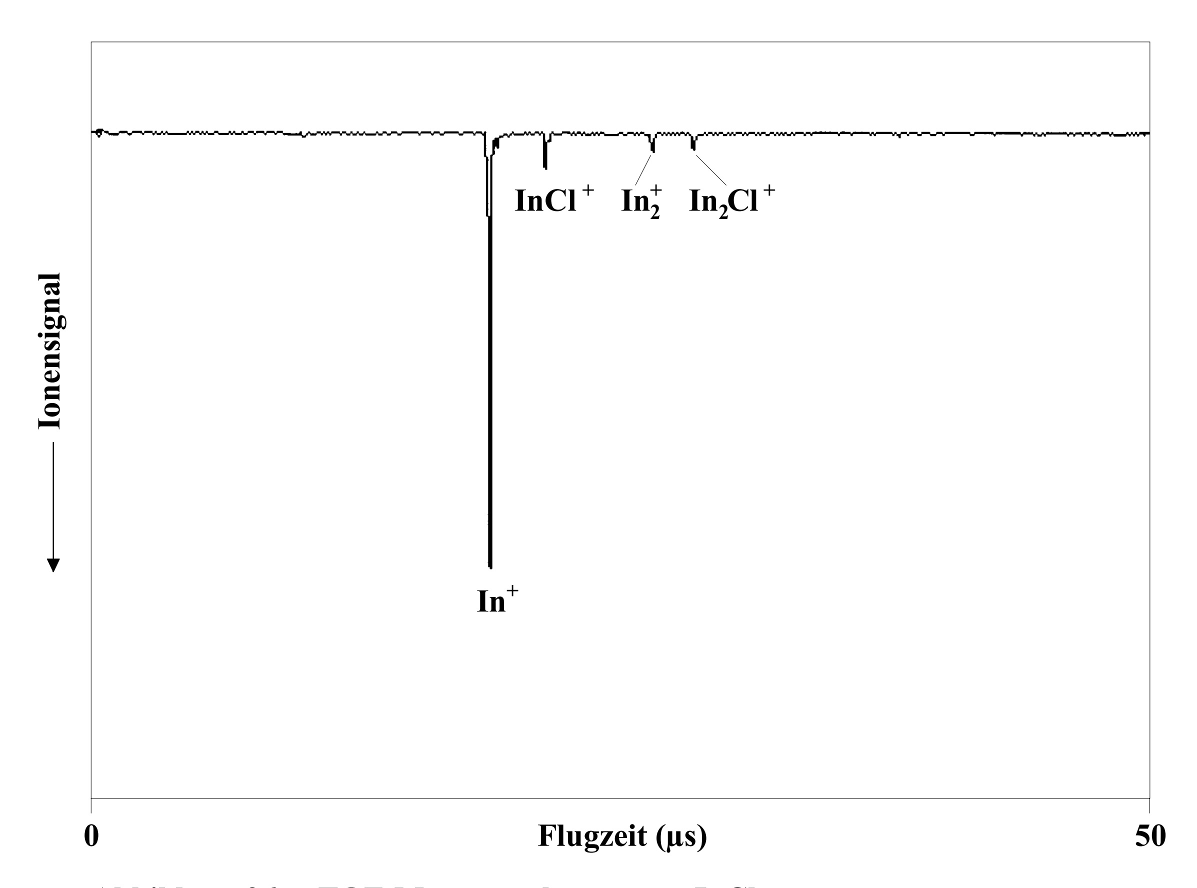


Abbildung 26: TOF-Massenspektrum von InCl

Als Beispiel dient das TOF-Massenspektrum von InCl. In **Abbildung 26** erkennt man links neben dem Signal des Indiumchloridkations das sehr starke Indium-

ionen-Signal, welches durch Fragmentierungsprozesse entsteht. Rechts neben dem $InCl^+$-Signal treten Signale der Fragmentionen des InCl-Dimers auf.

Da die Flugzeit, neben der Ladung der Photoionen, von Ionisierungspunkt und Beschleunigungsspannung abhängt, ist die absolute Zuordnung der Masse eines einzelnen Signals nicht möglich. Zur exakten Massenbestimmung ist eine Kalibrierung des TOF-MS nötig.

Dabei müssen mehrfach ionisierte Teilchen bei der Zuordnung, aufgrund der sehr viel höheren Ionisierungsenergien gegenüber den einfach geladenen Teilchen, nicht berücksichtigt werden. Idealerweise wird für die Kalibrierung der Flugzeit ein Hilfsgas bekannter Masse verwendet (z.B.: NH_3), welches gleichzeitig mit der Probe eingebracht wird. Das Signal dieses Gases liefert den Bezugspunkt um, über die Proportionalität der Flugzeit t zum Kehrwert der Quadratwurzel der Masse m, auf die Masse der anderen Signale zu schließen. Dieses Kalibrierungsgas sollte im untersuchten Frequenzbereich ein bekanntes REMPI-Spektrum besitzen, damit dessen Identifizierung zweifelsfrei möglich ist. Natürlich darf es auch die Detektion der Zielsubstanz, zum Beispiel weil es ähnliche Masse hat oder mit ihr reagieren könnte, nicht behindern.

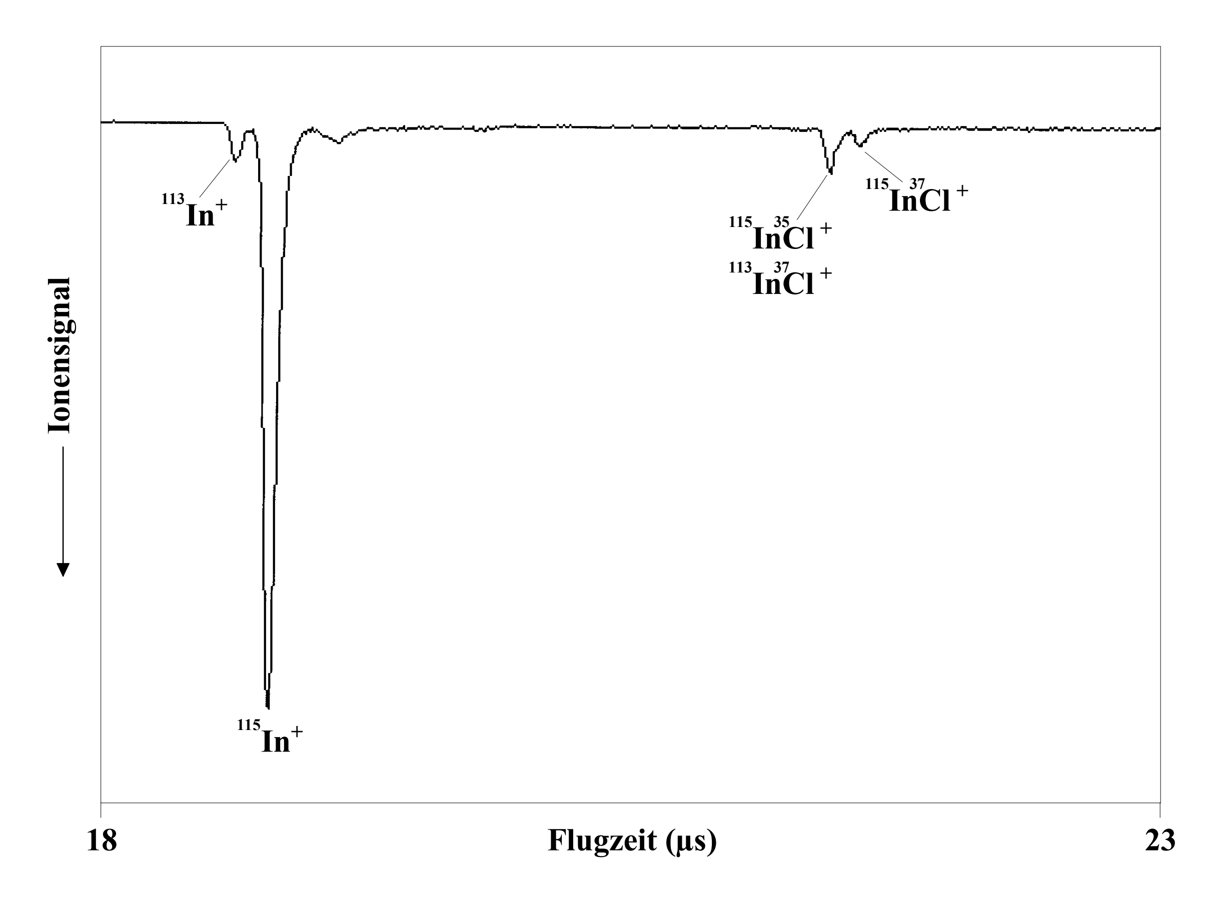


Abbildung 27: Isotopenmuster von InCl und dem Fragmention

Ist das jedoch der Fall muss die Kalibrierungssubstanz alleine, unter ansonsten gleichen Bedingungen vermessen werden. Der ermittelte Massenbezugspunkt stellt dann aber nur einen ersten Anhaltspunkt für die eigentliche Massenbestimmung dar. Die Verifizierung der Massenzuordnung muss dann über das zeitlich

richtige Verhältnis der Fragmentsignale, beziehungsweise über das Isotopenverhältnis der Signale einer Spezies erfolgen. Zum Teil lassen sich auch charakteristische Fragmentionen des Hintergrundsignals, z.B.: C^+ aus dem Diffusionspumpenöl, zur Kalibrierung verwenden.

Abbildung 27 zeigt das Isotopenmuster des InCl-Kations und dessen Fragmentions In^+. Wie man aus diesem Massenspektrum erkennt beträgt die Massenauflösung des Versuchsaufbaus im untersuchten Massenbereich 1 u.

Nur aus mindestens zwei Signalen bekannter Masse lässt sich exakt die zeitliche Differenz zwischen Triggersignal des Pumplasers, welches gleichzeitig die Messwerterfassung steuert, und dem tatsächlichen Ionisierungszeitpunkt ermitteln. Sie setzt sich zusammen aus dem Ansprechverhalten des Lasers auf den Auslösetrigger und der Laufzeit des Lichts vom Laser bis zum Ionisierungspunkt, sie erscheint als scheinbar längere Flugzeit und damit scheinbar größere Masse der Teilchen im Massenspektrum.

Die Laufzeit des Lichts liegt, bei der im Aufbau zurückgelegten Weglänge von etwa 5 m, bei ca. 16.7 ns und ist dabei im Bereich des Jitters der Lasertrigger und vernachlässigbar klein.

Im Fall des Excimer-Lasers kann diese zeitliche Differenz jedoch nicht vernachlässigt werden. Zwischen Auslösesignal des Laserpulses und der Gasentladung, die die Besetzungsinversion generiert, liegen etwa 1.6 µs. Der Zeitpunkt an dem der Excimer-Laser schießt lässt sich leicht am Oszilloskop bestimmen, da die Gasentladung auf die Triggerleitung überspricht (vgl. **Abbildung 29**).

4.2.4 Erfassung des REMPI-Spektrums

Aus dem Massenspektrum kann dann mit einem Boxcar-Integrator die Abhängigkeit jedes Massensignals von der Frequenz des eingestrahlten Laserlichts bestimmt werden. Ein von dem Integrator erzeugtes Aufnahmefenster wird auf das zu untersuchende Massensignal gelegt und alle darin auftretenden Spannungen aufintegriert. Das so verstärkte massenselektive Signal wird an den Systemrechner übergeben und mit einem Messwerterfassungsprogramm [33] aufgenommen. Dieses Messwerterfassungsprogramm steuert während eines Scans auch den Farbstofflaser, das Massensignal wird in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen und man erhält das REMPI-Spektrum.

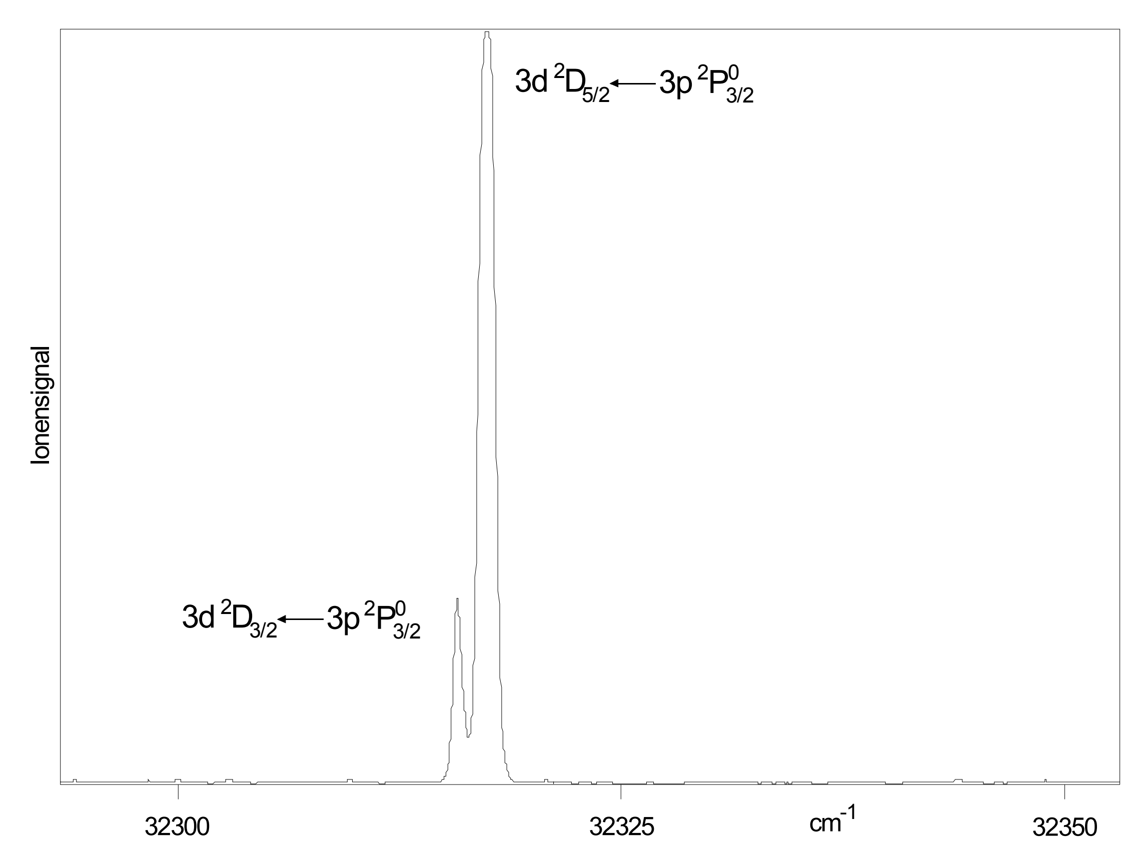


Abbildung 28: Zweifarben [1+1]-REMPI-Spektrum von Aluminium

Als Beispiel ist das REMPI-Spektrum des Aluminium-Atoms im Bereich zwischen 32300 und 32350 cm^{-1} dargestellt. Die Ionisierung erfolgt in einem [1+1]-Prozess. Sie erfolgt aus dem Zustand $^2P^0_{3/2}$ des Aluminiums. Das Aluminium wird durch ein Photon mit einer Frequenz von ungefähr 32300 cm^{-1} angeregt und durch ein zweites Photon ionisiert. **Abbildung 28** zeigt dass dieser Prozess resonanzunterstützt wird, wenn die Frequenz des ersten Photons durchgestimmt wird und den elektronischen Übergängen des Aluminiums von 3p $^2P^0_{3/2}$ nach 3d $^2D_{3/2}$ bzw. 3d $^2D_{5/2}$ entspricht. Die Laserstrahlung für den resonanzunterstützten Schritt wurde von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser erzeugt. Das zweite Photon regt das Aluminium dann über seine Ionisierungsgrenze hinaus an. Diese Strahlung wurde im abgebildeten Spektrum von einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser erzeugt und hatte eine Frequenz von 24177.0 cm^{-1}.

4.2.4.1 Einfarben REMPI

Bei einem Einfarben REMPI-Spektrum, beide Photonen des [1+1]-Prozesses haben die gleiche Wellenlänge und stammen vom gleichen Laser, ist die, dem ionisierten Teilchen zugeführte, Energie durch die Lage der resonanten Niveaus festgelegt. Hier etwa 64600 cm^{-1}, was bei der Ionisierungsenergie des Aluminiums von 48263.95 cm^{-1} [34] einem Energieüberschuss von etwa 16300 cm^{-1} entspricht. Dieser Energieüberschuss wird bei Atomen in Form von kinetischer Energie der

frei werdenden Elektronen abgeführt, bei der Ionisierung von Molekülen kann er jedoch zur Dissoziation der Molekülkationen führen.

Die Technik der Einfarben-REMPI ermöglicht die Untersuchung des elektronischen Spektrums einer Spezies, vgl. z.B. **Abbildung 30**.

4.2.4.2 Zweifarben REMPI

Die Ionisierung lässt sich wesentlich schonender durchführen, wenn unterschiedliche Frequenzen der Photonen für den Anregungs- und Ionisierungsschritt verwendet werden und die Summe der beiden Frequenzen die Ionisierungsenergie nur wenig überschreitet. Grundsätzlich bietet die Zweifarbentechnik die Möglichkeit zwei verschiedene REMPI-Spektren aufzunehmen.

- Man stimmt den Anregungslaser durch und hält den Ionisierungslaser fest (vgl. **Abbildung 28**); man erhält die gleichen spektroskopischen Informationen wie beim Einfarben-Experiment.
- Man hält den Anregungslaser auf der Frequenz eines resonanten Übergangs fest und stimmt den Ionisierungslaser durch. Es lassen sich Rydberg-Zustände und die Ionisierungsgrenze des untersuchten Teilchens spektroskopieren, vgl. z.B. **Abbildung 33**.

Das Zweifarben-Experiment erfordert einen viel höheren Aufwand was die Justierung der Strahlung betrifft. Die Strahlung beider Laser wird antiparallel in die Kammer eingestrahlt und muss exakt kolinear aufeinanderliegen. Die Hauptschwierigkeit ist jedoch die Foki beider Strahlen auf den gleichen Punkt zu legen. Man geht so vor, dass zunächst beide Laser unfokussiert aufeinandergelegt werden. Anschließend wird mit dem Anregungslaser fokussiert und über das Einfarben-Signal der Ionisierungspunkt festgelegt. Dann schwächt man die Strahlung des Anregungslasers so weit ab bis das Einfarben-Signal verschwindet. Nun wird der Ionisierungslaser eingestrahlt und dessen Fokus anhand des Zweifarben-Signals justiert.

Während die Intensität des Anregungslasers im Zweifarben-Experiment so stark reduziert werden muss, dass dessen Ionensignal nicht mehr durch das Einfarben-Signal überlagert wird, stellt eine möglichst hohe Strahlungsintensität des Ionisierungslasers sicher, dass alle in den resonanten Zwischenzustand angeregten Teilchen auch ionisiert werden. Dabei wird die Frequenz so gewählt dass die Überschussenergie möglichst gering ist.

Synchronisation der Pumplaser

Normalerweise werden Zweifarben-Experimente mit der Strahlung zweier, vom selben Anregungslaser gepumpten, Farbstofflasern durchgeführt. Dies hat den großen Vorteil, dass die beiden Laserpulse gleichzeitig erzeugt werden. Die Laserpulse überlappen dann zeitlich am Ionisierungspunkt, wenn sich die Länge des

optischen Weges beider Laserpulse bis zum Ionisierungspunkt um weniger als 1.5 m unterscheidet. Wie aus **Abbildung 6** ersichtlich, sind hierfür in der Abteilung zwei Nd-YAG-gepumpte Farbstofflaser vorhanden.

Um jedoch für die Zweifarben-Experimente den Wellenlängenbereich unter 420 nm, der mit Nd:YAG-gepumpten Systemen nur teilweise und unter 400 nm nicht mehr zugänglich ist, nutzen zu können wurde ein Excimer- mit einem Nd:YAG-gepumpten Farbstofflasersystem kombiniert. Die Ansprechzeiten der beiden Pumplasertypen auf das Auslösesignal – beim Excimer-Laser muss eine Hochdruckgasentladung geschaltet werden, während im Nd:YAG-Laser die Pockels-Zelle der Güteschaltung angesteuert wird – sind sehr unterschiedlich, deshalb müssen beide Pumplaser unabhängig voneinander angesteuert werden können. Dies geschieht mit dem, in *Kapitel 3.4* beschriebenen Taktgeber.

Zu einer ersten zeitlichen Vorjustierung der Laser kann man ihre Triggersignale verwenden. In **Abbildung 29** ist der zeitliche Verlauf der Triggersignale von Excimer-Laser und Nd:YAG-Laser dargestellt, wie er an einem Speicheroszilloskop aufgenommen wurde. Es ist das Zeitfenster von 221 µs bis 226 µs nach dem Mastertrigger-Signal dargestellt, siehe auch *Kap. 3.4* **Abbildung 25**. Der Trigger für das Oszilloskop ist gleichzeitig das Auslösesignal für die Blitzlampen des Nd:YAG-Lasers. Die untere Kurve zeigt das Ansteuersignal der Pockels-Zelle, die 222.5 µs nach dem Blitzlampentrigger geschaltet wird und den Schuss des Nd:YAG-Lasers auslöst. Die obere Kurve zeigt die Ansteuerung des Excimer-Lasers, die vor der Pockels-Zelle erfolgt. Man kann anhand des Übersprechens der Gasentladung auf die Signalleitung des Excimer-Triggers die Verzögerung von etwa 1.6 µs bestimmen, mit welcher der Excimer-Laser nach dem Auslösesignal schießt. Die Darstellung der Lasertrigger am Oszilloskop dient zu einem ersten zeitlichen Abgleich der Laser, die Feinjustierung muss anhand des Zweifarben-Signals selber erfolgen.

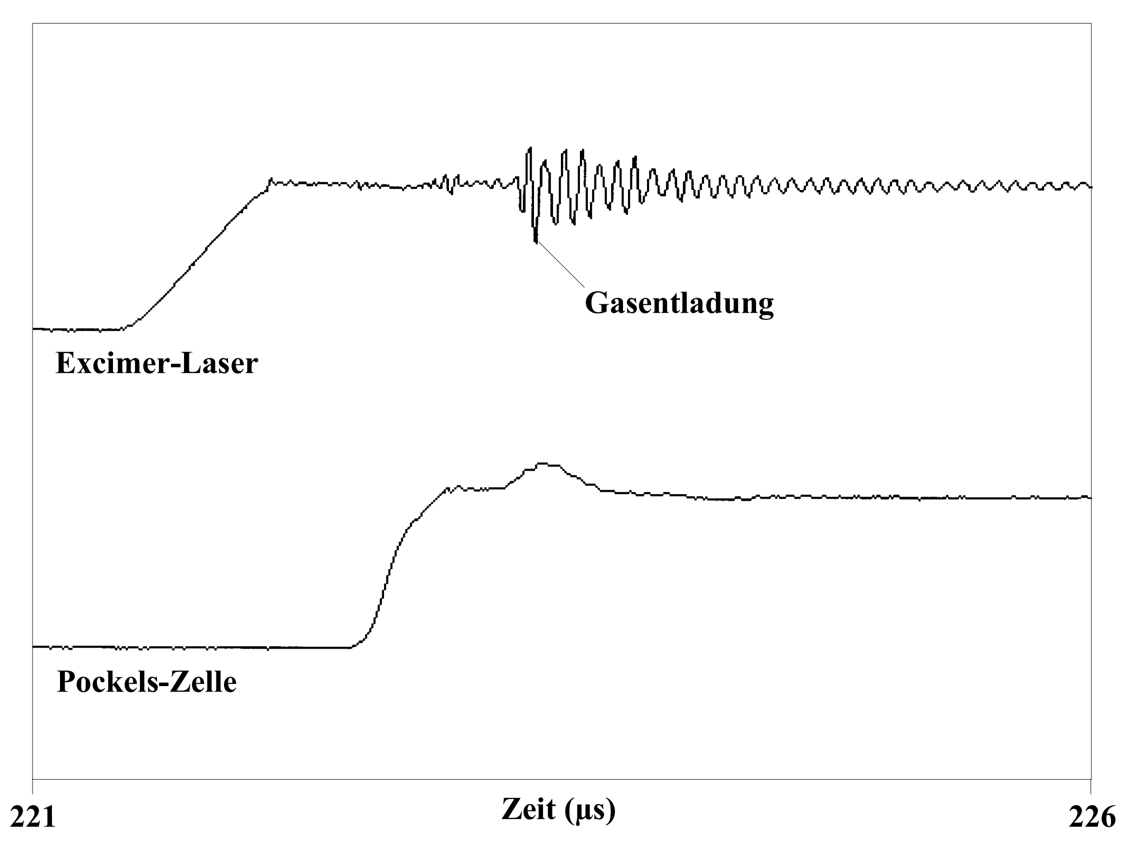


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Lasertrigger

Der Jitter zwischen der Ansteuerung von Pockels-Zelle und Excimer-Laser ist < 50 ns , die minimale zeitliche Auflösung mit der sich die Trigger von Excimer-Laser und Pockels-Zelle variieren lassen liegt im Bereich weniger ns.

Die zeitlich unabhängige Ansteuerung der beiden Pumplaser ermöglicht jetzt zusätzlich die Durchführung von Pump-Probe-Experimenten. Hierbei wird das zeitliche Verhalten eines, durch den ersten Laserpuls angeregten (gepumpten) Zustands mit Hilfe des zweiten, verzögert eingestrahlten, Laserpulses detektiert (Probe). Es lassen sich so Lebensdauermessungen der Zustände durchführen oder auch photoinduzierte Zerfallsprozesse beobachten.

Die Ansteuersignale der beiden Laser lassen sich hierfür im Zeitintervall von 0 – 50 ms in beide Richtungen gegeneinander verschieben. Die Wahl dieses Zeitintervalls hat keine technischen Gründe, es wird durch den Systemtakt des Experiments von 20 Hz vorgegeben.

4.3 Messungen an Metallhydriden

Die zweiatomigen Metallhydride sind in ihrem elektronischen Grundzustand, also im Mikrowellen- und Infrarotbereich, sehr gut untersucht. Die spektroskopischen Daten über die angeregten Zustände, im besonderen über das Ionisierungspotential sind sehr viel spärlicher und ungenauer [35]. Ziel dieser Experimente war es die vorhandene REMPI-Apparatur, die hauptsächlich zur Untersuchung von organischen Van der Waals-Komplexen genutzt wurde, den anderen Erfordernissen anzupassen und Methoden zu entwickeln, die es erlauben zweiatomige Metallhydride in einer REMPI-Apparatur darzustellen und dort zu untersuchen.

Hierzu wurden sowohl verschiedene Darstellungsmethoden, als auch verschiedene Verbindungen getestet.

4.3.1 Darstellung von CdH in einer kontinuierlichen Düse

Mit der in *Kapitel 3.3.4.1* beschriebenen Düse wurde versucht, die in der Abteilung, aus diodenlaserspektroskopischen Untersuchungen der zweiatomigen Metallhydride [29] [30] [31] gewonnenen Erfahrungen bei der Herstellung dieser Molekülklasse an die Erfordernisse der REMPI-Spektroskopie anzupassen. Für dieses Experiment stand lediglich der linke Teil, der in **Abbildung 16** – Ionisierungskammer mit TOF-MS – zur Verfügung. Daran wurde die Düse außen angebracht. Analog zu den oben erwähnten Experimenten entsteht das Metallhydrid in einer Hochspannungsentladung aus atomarem Metall und Wasserstoff bei einem Druck von 5 mbar. Da der Arbeitsdruck in der REMPI-Apparatur um mehrere Größenordnungen darunter liegen muss, wird die Gasmischung der Entladung mit dem entstandenen CdH über eine kleine Öffnung und ein angesetztes Rohr in die Ionisierungskammer der REMPI-Apparatur expandiert. Das Entladungsrohr wurde aufgrund seiner Formgebung aus Quarzglas hergestellt. Das schränkt die Auswahl der Metallhydride die sich darin darstellen lassen auf diejenigen ein, deren Metall in dem, durch die Materialeigenschaften des Quarzglases vorgegebenen, Temperaturbereich einen ausreichenden Dampfdruck haben. Da Cadmium dieses Kriterium erfüllt (vgl. Anhang C) und in der Abteilung bereits CdH erfolgreich dargestellt und untersucht wurde [30] [31], fiel die Wahl auf diese Verbindung. Die Tatsache, dass bereits ein elektronischer Übergang des Cadmiumhydrid-Kations beobachtet wurde [35] und sowohl das Experiment als auch Rechnungen [36] [37] einen geringeren Gleichgewichtsabstand für den Grundzustand des Kations als für die angeregten Zustände des neutralen Moleküls ermitteln, legt die Vermutung nahe, dass dieses Kation relativ stabil ist und sich im TOF-MS auch detektieren lässt.

Signale des CdH konnten jedoch keine detektiert werden. Die Gründe hierfür liegen zum Einen in der damals zur Verfügung stehenden Vakuumkammer und zum Anderen in der Art der Erzeugung des Cadmiumhydrids.

Die Einbringung des Cadmiumhydrids in die Ionisierungskammer über eine kontinuierliche Düse in Verbindung mit der einfachen Ionisierungskammer, ohne die Möglichkeit den Gasstrahl zu skimmen, sorgten für ein Druckniveau in der Kammer das am Rande des Betriebsdrucks der Multi-Channel-Plates lag. Daraus resultierte ein sehr großes Grundrauschen des Detektors.

Stabile Versuchsbedingungen konnten mit diesem Aufbau nicht erreicht werden, da die Vielzahl der, in der Gasentladung entstandenen, geladenen Teilchen immer wieder zu Überschlägen zwischen Düsenöffnung und Repellerplatten führte, mit der Gefahr Hochspannungsnetzgeräte und Detektorplatten zu beschädigen.

4.3.2 Darstellung von ZnH/AlH in einer gepulsten Entladung

Um den Gasballast der Kapazität der zur Verfügung stehenden Vakuumpumpen anzupassen und stabile Untersuchungsbedingungen zu schaffen, wurde versucht die Metallhydride in einer gepulsten Gasentladung herzustellen. Der Aufbau der hierfür verwendeten Düsen ist in *Kapitel 3.3.4.2* dargestellt, er lehnt sich an die Experimente in der Abteilung zur Darstellung von Erdalkalihydriden [26] an. Diese Art der Entladung eines gepulsten Gasstrahls wird seit einiger Zeit zur Darstellung kurzlebiger Molekülradikale aus Muttermolekülen, vor allem in der Mikrowellenspektroskopie, verwendet [38] [39]. Erst in jüngster Zeit wird auch die Kombination dieser Methode mit der REMPI-Spektroskopie [40] berichtet.

Mit dieser Anordnung konnten stabile Versuchsbedingungen sichergestellt werden. Eine stabile gepulste Entladung konnte bei Arbeitsdrucken von 3×10^{-7} – 5×10^{-6} mbar und Entladespannungen von 450-1600 V betrieben werden. Typische Werte waren 8×10^{-7} mbar und 950 V. Es wurde ebenfalls mit der Form der Metallkathode experimentiert, um die Druckverhältnisse in der Entladung und die Expansion zu variieren. Die Kathode wurde aus Stangenmaterial passend zu dem Korundrohr gedreht. Als Metalle hierfür kamen Zink und Aluminium zum Einsatz, zum Einen weil die Herstellung ihrer Metallhydride in einer Gasentladung in der Arbeitsgruppe bereits nachgewiesen wurde und zum Anderen aufgrund der Verfüg- und Bearbeitbarkeit des Rohmaterials.

Auch mit diesem Aufbau konnten keine Metallhydride nachgewiesen werden. Die Gründe hierfür lassen sich nur schwer ermitteln, da man über die Druck- und Temperaturverhältnisse in der Entladung, keine Aussage machen kann.

Aus generellen Beobachtungen lassen sich jedoch gewisse Rückschlüsse ziehen. Bei offenen Anordnungen, d. h. die Metallkathode hatte die Form eines dünnen Rohreinsatzes am Ende des Korundrohrs, das Gas konnte weitgehend ungehindert expandieren, konnten sehr lange Standzeiten und stabile Bedingungen für die Entladung erreicht werden. Allerdings konnten in diesem Fall keine verwertbaren Signale der Metallatome beobachtet werden, was durch den nahezu nicht feststellbaren Materialabtrag an der Kathode – auch über lange Betriebszeiten – bestä-

tigt wurde. War die Kathode dagegen als geschlossener Einsatz mit kleiner Bohrung als Expansionsöffnung ausgebildet, war die Entladung wesentlich kräftiger, wobei sich das Metall bis zum Schmelzpunkt erhitzen konnte. Starke Atomsignale des Metalls konnten nur in der Nähe von dessen Schmelzpunkt beobachtet werden. Da sich diese Wärmeentwicklung jedoch nur sehr schwer zu kontrollieren lässt, standen unter diesen Bedingungen nur wenige Minuten Messzeit zur Verfügung, bis das Kathodenmaterial schmilzt und die Expansionsöffnung verschlossen ist. Metallhydridsignale konnten nicht beobachtet werden.

Die Probleme die ein Experiment mit gepulster Hochspannungsentladung mit sich bringt:

- Entladung zur gepulsten Düse bei hohen Spannungen und hohem Druck im Gaspuls, mit der Gefahr, dass die Düse stehen bleibt und durch den Zusammenbruch des Vakuums Detektor und Hochspannungsnetzgeräte der REMPI-Apparatur beschädigt werden.
- Entladung zu der Repellerplatte, bei hohen Spannungen und hohem Druck in der Ionisierungskammer, auch hier besteht die Gefahr das Hochspannungsnetzgerät zu beschädigen.
- Die Erzeugung geladener Teilchen in der Entladung, welche die Detektion der Zielsubstanz stören können und über elektrische Felder aus dem Gasstrahl entfernt werden müssten.

Zusammen mit den Schwierigkeiten Kontrolle über wichtige Versuchsparameter des Experiments, wie die Temperatur der Metallkathode, zu erlangen, führte dies dazu eine andere Darstellungsmethode für die Metallhydride zu wählen.

4.3.3 Darstellung von AlH/BaH in einer heißen gepulsten Düse

Die Metallhydride sollten in einer geheizten Düse entstehen, in der das Metall auf der Vakuumseite erhitzt wird und der Metalldampf dann mit Wasserstoff aus der gepulsten Düse ins Vakuum expandiert wird.

Als Zielsubstanz wurde Barium- bzw. Aluminiumhydrid gewählt, ihre Darstellung durch Heizen des Metalls unter Wasserstoffatmosphäre für spektroskopische Untersuchungen wurde bereits mehrfach beschrieben [41] [42] [43] [29] [30]. Allerdings erfolgte bei diesen Experimenten die Darstellung in Zellen bei Drucken zwischen 5 und 70 mbar.

MPI-Experimente an diesen Substanzen sind bis jetzt nur für das Aluminiumhydrid bekannt. Allerdings erfolgte die Darstellung von AlH bei diesen Untersuchungen durch Thermolyse von AlH_3 [32], bzw. durch Laserphotolyse von Aluminiumalkylen [44].

BaH

Für die Untersuchungen an Barium wurde die in *Kapitel 3.3.4.4* beschriebene Düse (vgl. **Abbildung 21**) verwendet. Mit dieser Düsenkonfiguration konnten starke Signale mehrerer elektronischer Übergänge des Barium-Atoms beobachtet werden, siehe **Abbildung 30** und **Abbildung 31**.

Es konnte zusätzlich ein sehr schwaches Signal beobachtet werden, welches im Bereich des Übergangs E $^2\Pi_{3/2} \leftarrow X\ ^2\Sigma^+$ von BaH lag, aufgrund der fehlenden Rotationsstruktur des Dimers aber nicht zugeordnet werden konnte.

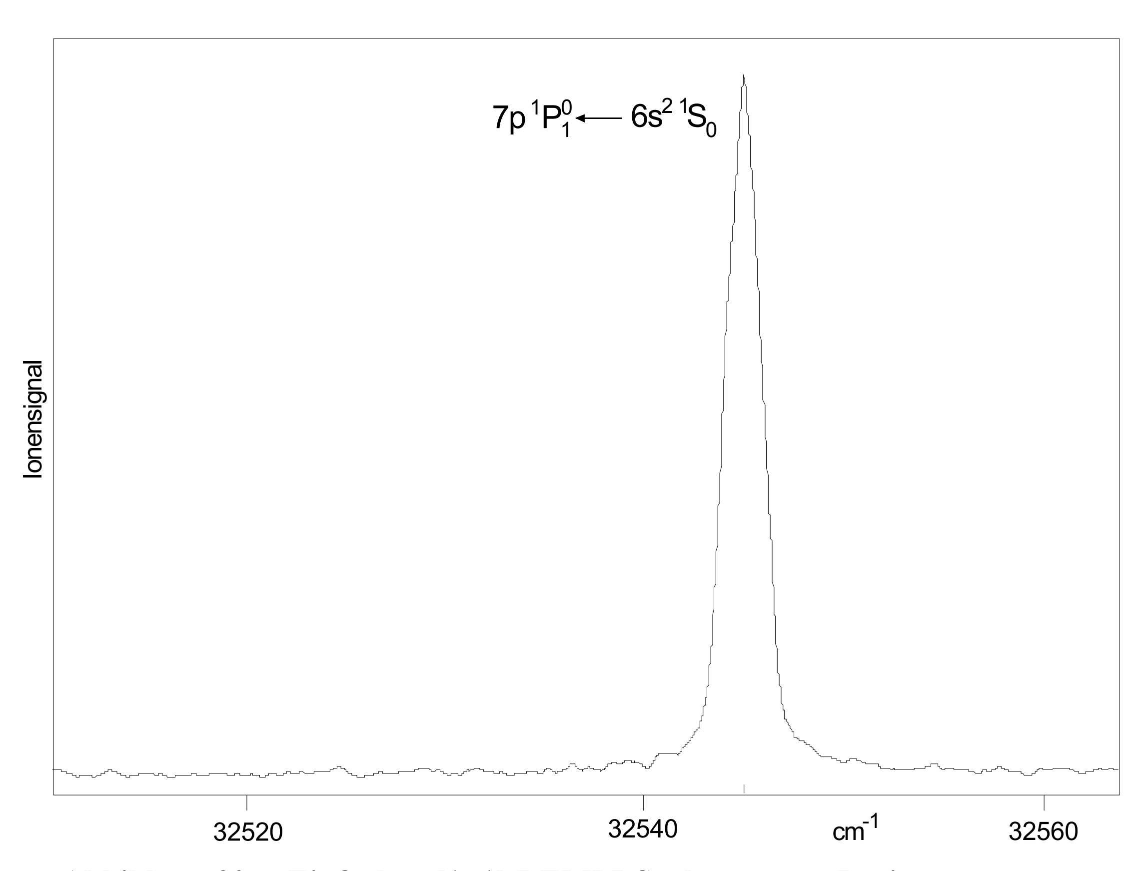


Abbildung 30: Einfarben [1+1]-REMPI-Spektrum von Barium

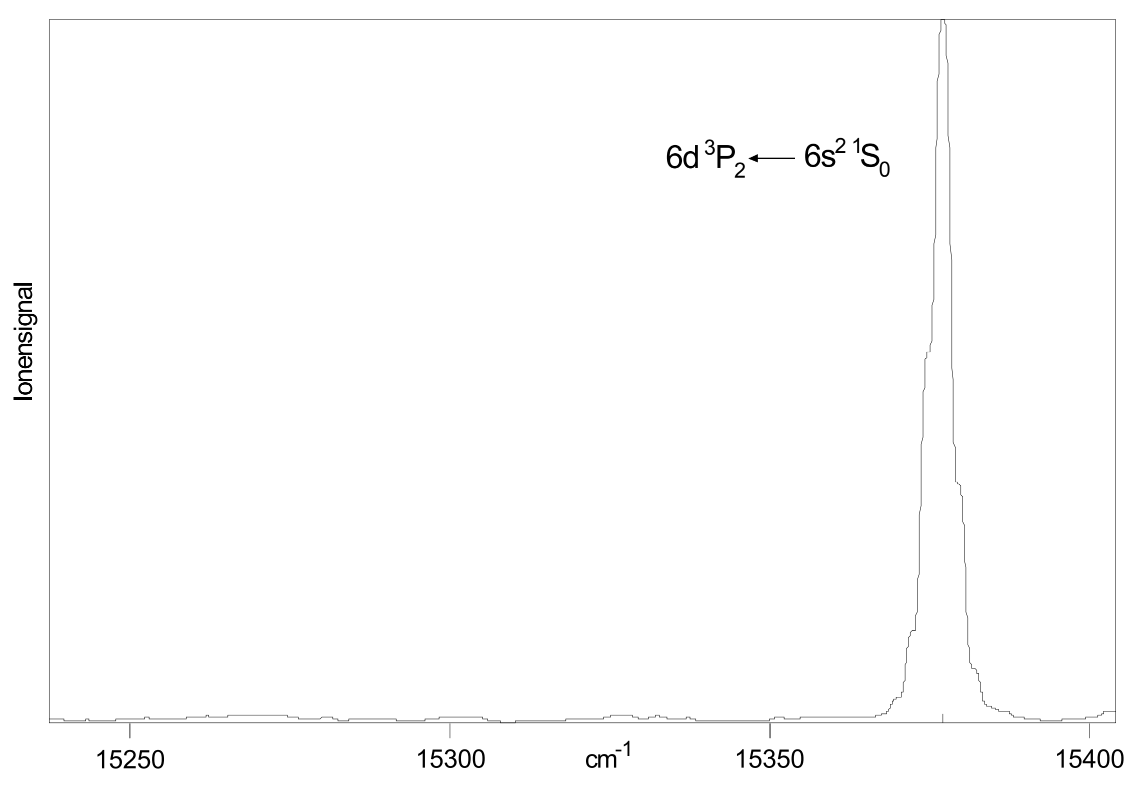


Abbildung 31: Einfarben [2+1]-REMPI-Spektrum von Barium

Die identifizierten Signale sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2: Beobachtete Übergänge des Bariums bzw. Bariumhydrids

Teilchen	Übergang	MPI-Prozess	Exp. Wert (cm^{-1})	Literaturwert (cm^{-1})	
Ba	$7p\ ^1P^0_1 \leftarrow 6s^2\ ^1S_0$	1C 1+1	32545.02	32547.07	[34]
Ba	$6d\ ^3D_2 \leftarrow 6s^2\ ^1S_0$	1C 2+1	30753.50	30750.67	[34]

Die Versuche mit dieser Düsenanordnung wurden abgebrochen, weil die relativ große Anordnung eine Heizleistung verlangt, die auch die gepulste Düse innerhalb kurzer Zeit so stark erwärmt, dass ein sicherer Betrieb nicht mehr möglich ist.

AlH

Bei den weiteren Experimenten in diese Richtung wurde versucht den geheizten Düsenvorsatz zu verkleinern, um die thermische Belastung der General Valve Düse zu verringern. **Abbildung 22** zeigt die Anordnung wie sie bei den Experimenten zur AlH-Darstellung verwendet wurde.

Aufgrund der mangelnden Wärmeübertragung von Heizung auf Probenmaterial konnten mit dieser Düsenanordnung allerdings weder Signale des Aluminiumatoms, noch des Aluminiumhydrids beobachtet werden.

Aus diesem Grund kam zur Untersuchung dieser Spezies die in *Kapitel 3.3.4.4* beschriebene Düse zum Einsatz (**Abbildung 23**). Eine ähnliche Anordnung wurde bereits von Grant [32] zur Darstellung von AlH im Molekülstrahl beschrieben.

Da hier das Aluminium direkt auf dem Heizdraht verdampft wurde, konnten starke Atomsignale produziert werden, aber es konnten wiederum keine Hydridsignale beobachtet werden.

Abbildung 33 zeigt die Ionisierung des Al-Atoms durch einen nichtresonanten 2-Photonen-Prozess bei einem Scan mit einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser über den entsprechenden Frequenzbereich. Das Signal des Aluminium-Ions tritt an der Ionisierungsgrenze des Aluminium-Atoms auf und wird sehr groß, wenn der Zwei-Photonen-Prozess mit dem Grundzustand des Al^+ resonant ist. Fehlt diese Resonanzunterstützung bei höherer Energie, bleibt das Ionensignal erhalten, seine Intensität nimmt jedoch stark ab.

Das erste Ionisierungspotential von Aluminium wird in der Literatur mit 48151.04 cm^{-1} [45], bzw. 48263.95 cm^{-1} [34] angegeben.

Die Ionisierungsgrenze des Aluminiums wurde im vorliegenden Experiment bei 48358 cm^{-1} gefunden. Berücksichtigt man noch, dass dieser Wert aufgrund der Feldionisierung um etwa 118 cm^{-1} gegenüber dem Ionisierungspotential rotverschoben ist [27], so ergibt sich eine Diskrepanz zwischen diesem Wert und den Literaturangaben, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt und im Moment nicht erklärt werden kann.

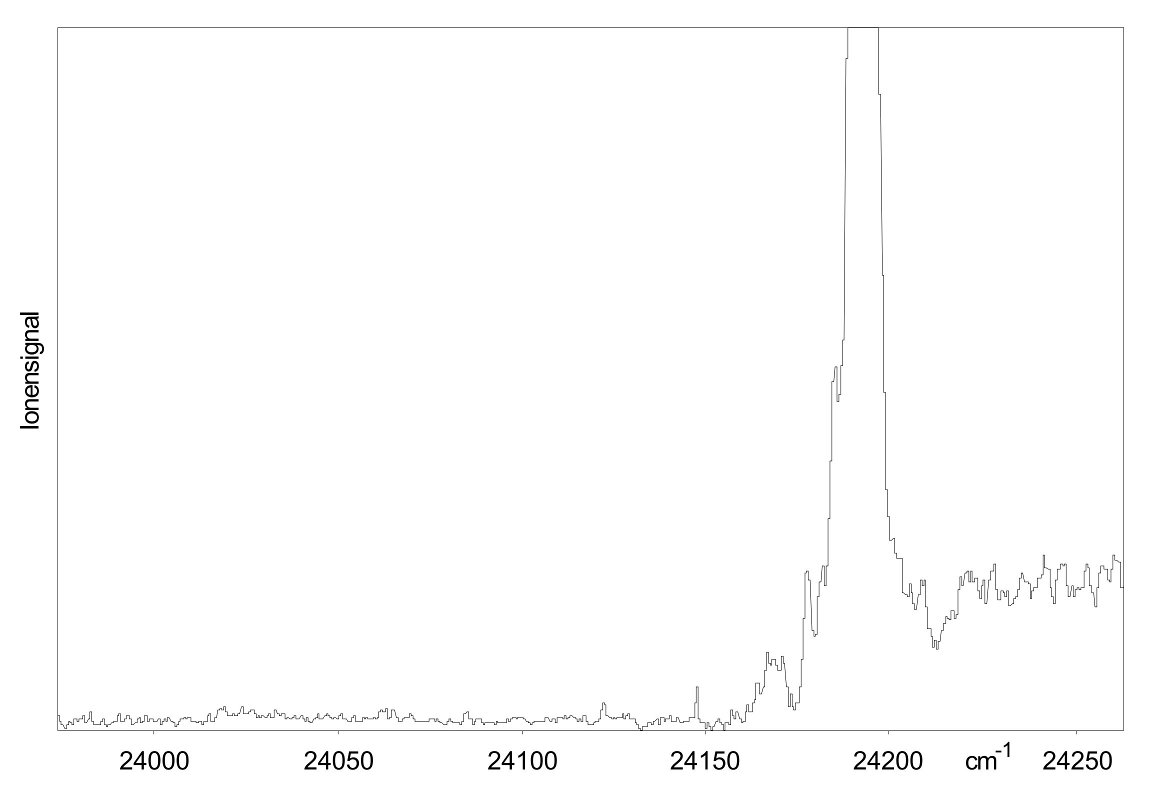


Abbildung 33: Ionisierungsgrenze von Aluminium

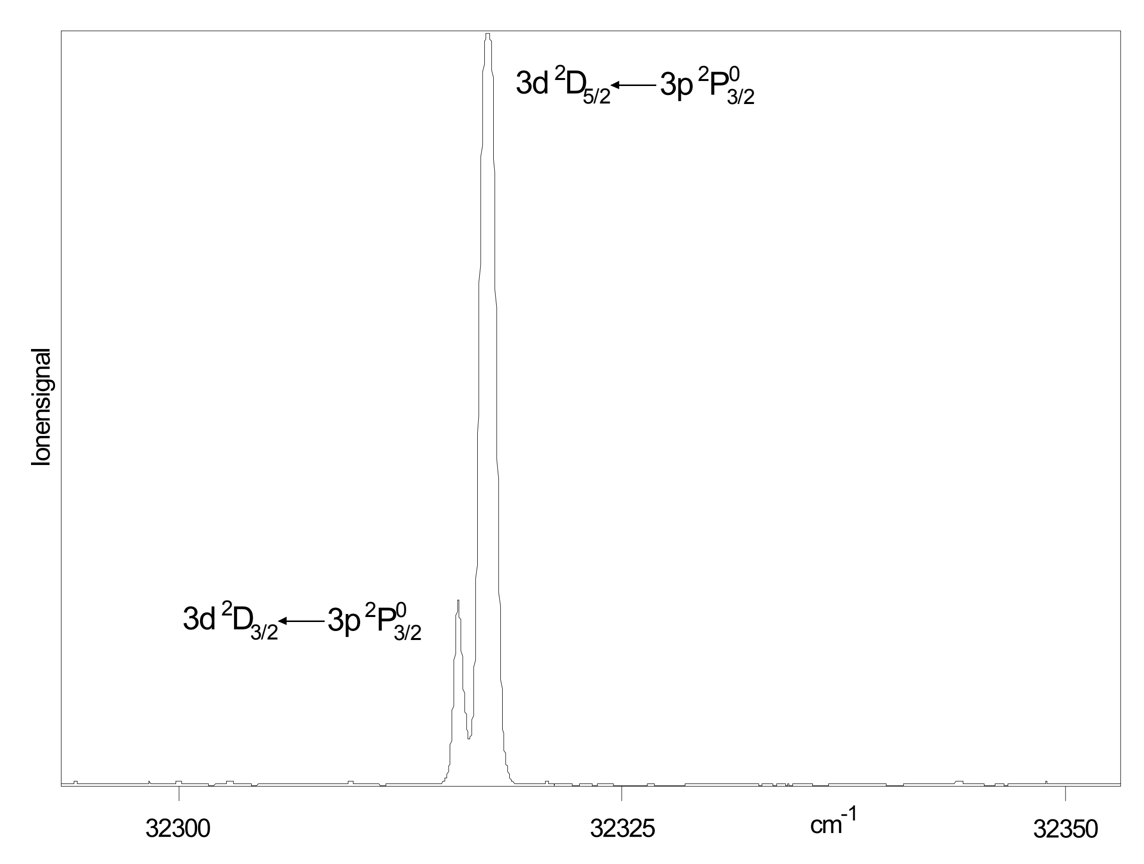


Abbildung 34: Zweifarben [1+1]-REMPI-Spektrum von Aluminium

Alle Übergänge des Aluminiums, die beobachtet werden konnten, sind aus dem Zustand 3p $^2P^0_{3/2}$ des Aluminiums, der 112.04 cm^{-1} über dessen Grundzustand (3p $^2P^0_{1/2}$) liegt, erfolgt. Das bedeutet, dass das beobachtete Aluminium nicht direkt vom Heizdraht verdampft sein kann, da sonst Aluminium in beiden Zuständen, entsprechend der Temperaturverteilung vorliegen müsste. Das Fehlen des Grundzustandes von Aluminiums könnte jedoch über einen Zerfall des verdampften Aluminiumhydrids erklärt werden, bei dem selektiv das Aluminium in seinem ersten angeregten Zustand gebildet wird.

Tabelle 3: Beobachtete Übergänge des Aluminiums

Teilchen	Übergang	MPI-Prozess	Exp. Wert (cm^{-1})	Literaturwert (cm^{-1})	
Al	3d $^2D_{3/2} \leftarrow$ 3p $^2P^0_{3/2}$	2C 1+1	32320.44	32323.41	[34]
Al	3d $^2D_{5/2} \leftarrow$ 3p $^2P^0_{3/2}$	2C 1+1	32321.86	32324.75	[34]

Das Zweifarben [1+1]-REMPI-Spektrum des Aluminiums in **Abbildung 34** wird von zwei Farbstofflasern mit jeweils verschiedenen Pumplasern erzeugt. Ein Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser wird durchgestimmt und pumpt den resonanten Übergang von 3p $^2P^0_{3/2}$ nach 3d $^2D_{3/2}$ bzw. 3d $^2D_{5/2}$. Der zweite, Excimer-gepumpte Farbstofflaser wird bei 24177.0 cm^{-1} festgehalten und ionisiert das angeregte Aluminium-Atom.

Es handelt sich hierbei um das erste 2C-REMPI-Spektrum das von zwei unterschiedlich gepumpten Lasersystemen erzeugt wurde. Dies erweitert den, für Untersuchungen zur Verfügung stehenden, Frequenzbereich der Apparatur beträchtlich. Zusätzlich sind nun Experimente möglich, bei denen neben der Massenselektitvität und der Frequenzinformation, die Zeit als dritte Kenngröße untersucht werden kann.

4.4 Messungen an hochschmelzenden Substanzen

Es handelt bei den hier untersuchten Substanzen um stabile Feststoffe, die bei hohen Temperaturen verdampfen. Ihre Darstellung sollte also erheblich geringere Anforderungen an das Experiment stellen, als das bei den Metallhydriden der Fall war. Dazu wurde eine völlig neu entwickelte gepulste Hochtemperatur-Düse eingesetzt, welche die thermischen Probleme der bisherigen Anordnungen behebt. Als erster Stoff wurde Schwefel aufgrund seines relativ niedrigen Schmelz- und Siedepunktes untersucht, das Hauptaugenmerk lag jedoch auf Übergangsmetallsalzen, die als gasförmige Spezies auch technische Bedeutung in der Halbleiterproduktion besitzen.

4.4.1 Gepulste heiße Düse

Nur wenige Arbeitsgruppen haben bisher gepulste Hochtemperatur-Düsen aufgebaut. Während sich die Anordnungen mit rotierenden Öffnungen von Jortner et al. [46] [47] nicht durchgesetzt haben, wurden von anderen Gruppen modifizierte Kraftstoffeinspritzdüsen aus dem Fahrzeugbau eingesetzt [48].

Auch die von mir entwickelte Düse folgt diesem Konstruktionsprinzip einer Düse mit wassergekühltem elektromagnetischem Antrieb und geheizter Probenkammer.

Der Technische Aufbau der Düse ist bereits in *Kapitel 3.3.4.5* ausführlich erklärt.

Die wichtigsten konstruktiven Details der Düse:

- Dünnwandige Nadeldurchführung zwischen wassergekühltem elektromagnetischem Antrieb und geheiztem Probenbehälter um die Wärmeübertragung und damit die benötigte Heiz- bzw. Kühlleistung zu minimieren.
- Düsennadel aus Wolfram, Spitze geschliffen und poliert. Düsennadeln aus verschiedenen gehärteten Stahllegierungen zeigten schon nach kurzer Zeit Betriebsspuren und wurden undicht.
- Die Heizung aus Tantaldraht klemmt direkt auf dem, mit Glasfasergewebe isolierten Probenbehälter. Aufgrund der zylinderförmigen Heizwendel und der flexiblen elektrischen Isolierung bleibt, trotz der Temperaturausdehnung des Tantaldrahtes beim Heizen, der Kontakt zwischen Heizdraht und Probenbehälter überall erhalten.
- Die Düse ist komplett aus Edelstahl gefertigt und vollständig zerlegbar. Sie kann gut, auch mit aggressiven Substanzen, gereinigt werden.
- Die Düse hat sehr kompakte Abmessungen (Länge ca. 70 mm, Durchmesser mit Heizung ca. 30 mm) sie ist daher sehr gut für Experimente in Hochvakuumapparaturen geeignet.

Eigenschaften der Düse:

- Die Düse wurde problemlos mit einer Wiederholrate von 20 Hz, entsprechend dem Systemtakt der REMPI-Apparatur, betrieben. Unterschiede zum Betrieb einer normalen General Valve Düse waren nicht erkennbar, so dass auch ohne weiteres höhere Taktraten realisierbar sein dürften.
- Mit geschlossener Düse und einem Hinterdruck von 2 bar konnte ein Enddruck von $< 9 \times 10^{-8}$ mbar in der Vakuumkammer erreicht werden. Dies hing aber sehr stark vom Reinigungszustand der Düse ab. Nadelspitze und Sitz der Düsenöffnung mussten absolut sauber sein. Deshalb wurde vor jeder Montage die Wolframdüsennadel mit ein wenig Korundstaub in den Sitz der Düsenöffnung eingeschliffen.
- Die maximale Arbeitstemperatur bei der die Düse getestet wurde war 760 °C, bei Temperaturen bis 650 °C wurde Sie über mehrere Stunden betrieben.
- Für eine hohe Betriebssicherheit der Düse, auch bei sehr hohen Temperaturen, sorgt die Wasserkühlung des Spulenkörpers. Der wassergekühlte elektromagnetische Antrieb und der geheizte Teil der Düse sind über die Nadeldurchführung miteinander verbunden.

4.4.2 Schwefel

Schwefel schmilzt bei 119.6 °C, er liegt in der Gasphase bis weit über seinen Siedepunkt (444.6 °C) hinaus überwiegend als S_8-Ringmolekül vor [49]. Die relative Zusammensetzung von S_n-Molekülen, n = 1-10, in der Gasphase ist stark von Druck und Temperatur abhängig [50]. Untersuchungen der elektronischen Zustände der Schwefelmoleküle beschränkten sich fast ausschließlich auf die massenspektrometrische Bestimmung von Ionisierung- und Fragmentierungsenergien durch Photoionisierung [51] bzw. Elektronenbeschuss [50] [52]. Lediglich das S_2 war Gegenstand zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen [35] [53] [54]. In jüngerer Zeit konnten auch REMPI Spektren des S_2 im Molekularstrahl beobachtet werden. Allerdings erfolgte die Darstellung des S_2 durch Mikrowellenentladung von CS_2 in Helium [55], bzw. durch die elektrische Entladung von H_2S in Helium [56].

Durch den Einsatz der neu entwickelten gepulsten heizbaren Düse sind erstmals MPI Experimente möglich, die es erlauben die Zusammensetzung von Schwefeldampf in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu untersuchen. Im besonderen die elektronischen Zustände von S_8 und der anderen höheren Schwefelspezies sind so einer spektroskopischen Untersuchung zugänglich.

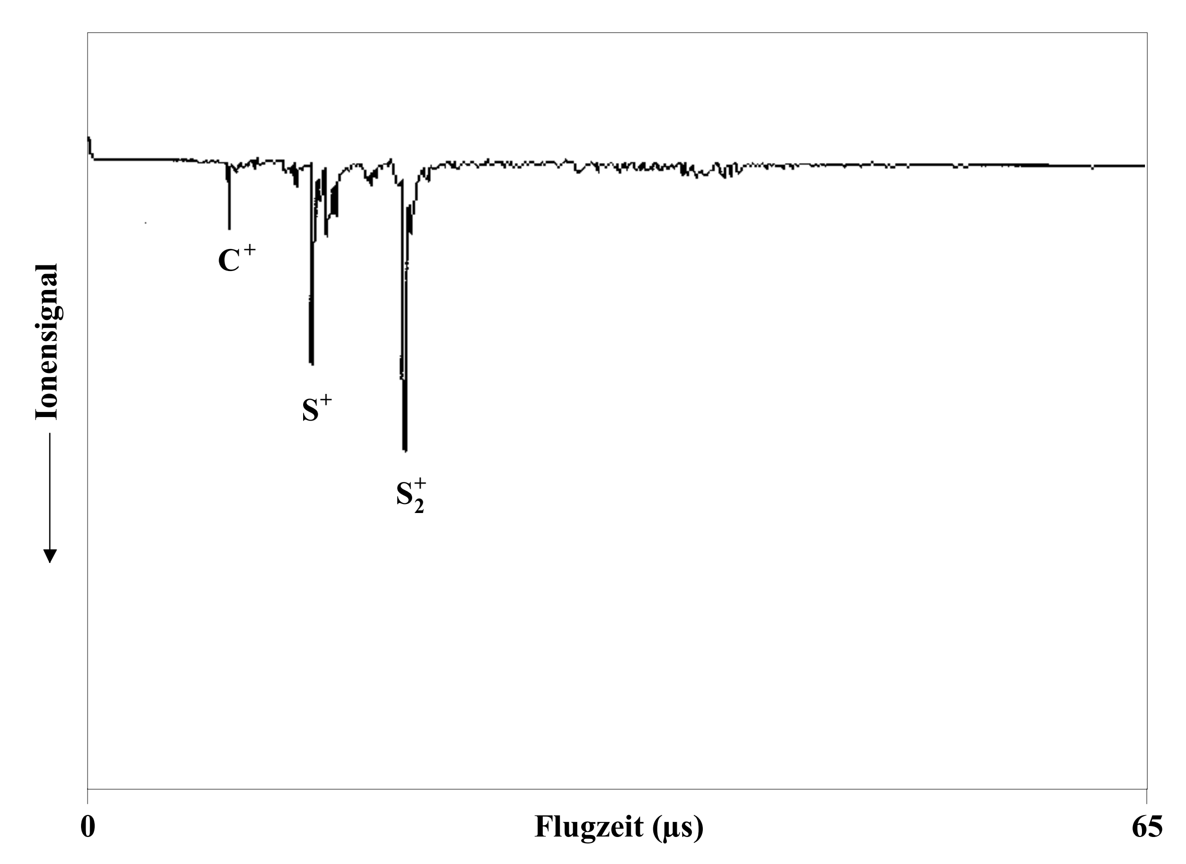


Abbildung 35: Massenspektrum von Schwefeldampf bei 200 °C

Massensignale des Schwefels konnten ab einer Temperatur von 200 °C beobachtet werden.

In **Abbildung 35** ist das Massenspektrum des Molekularstrahls bei einer Düsentemperatur von 200 °C dargestellt. Der Hinterdruck der Düse betrug 1 bar, als Expansionsgas diente Argon. Die eingestrahlte Laserwellenlänge war 31733.42 cm^{-1}. Dies liegt im Bereich des Übergangs B $^3\Sigma^-_u \leftarrow$ X $^3\Sigma^-_u$ des S_2 bei 31835 cm^{-1} [35].

Die Ionisierungsfrequenz von S ist 83534.4 cm^{-1} (siehe **Anhang B**), das Signal rührt also von einem 3-Photonen-Prozess her, während das S_2 (75493.1 cm^{-1} [51]) durch einen [1+2]-Prozess ionisiert wird. Das Signal des Kohlenstoffions stammt aus der Fragmentierung des Diffusionspumpenöls.

Ein Massenspektrum des Schwefels bei 380 °C zeigt **Abbildung 36**. Bei demselben Hinterdruck der Düse und einem nicht geskimmten Molekularstrahl betrug der Arbeitsdruck bei laufender Düse am Detektor 6×10^{-6} mbar. Wie aus dem Massenspektrum ersichtlich ist, konnten auch hier nur die Ionen von S und S_2 beobachtet werden. Die Wellenlänge des Lasers betrug 39988.88 cm^{-1}, das S_2 wurde hier durch einen nichtresonanten 2-Photonen-Prozess ionisiert.

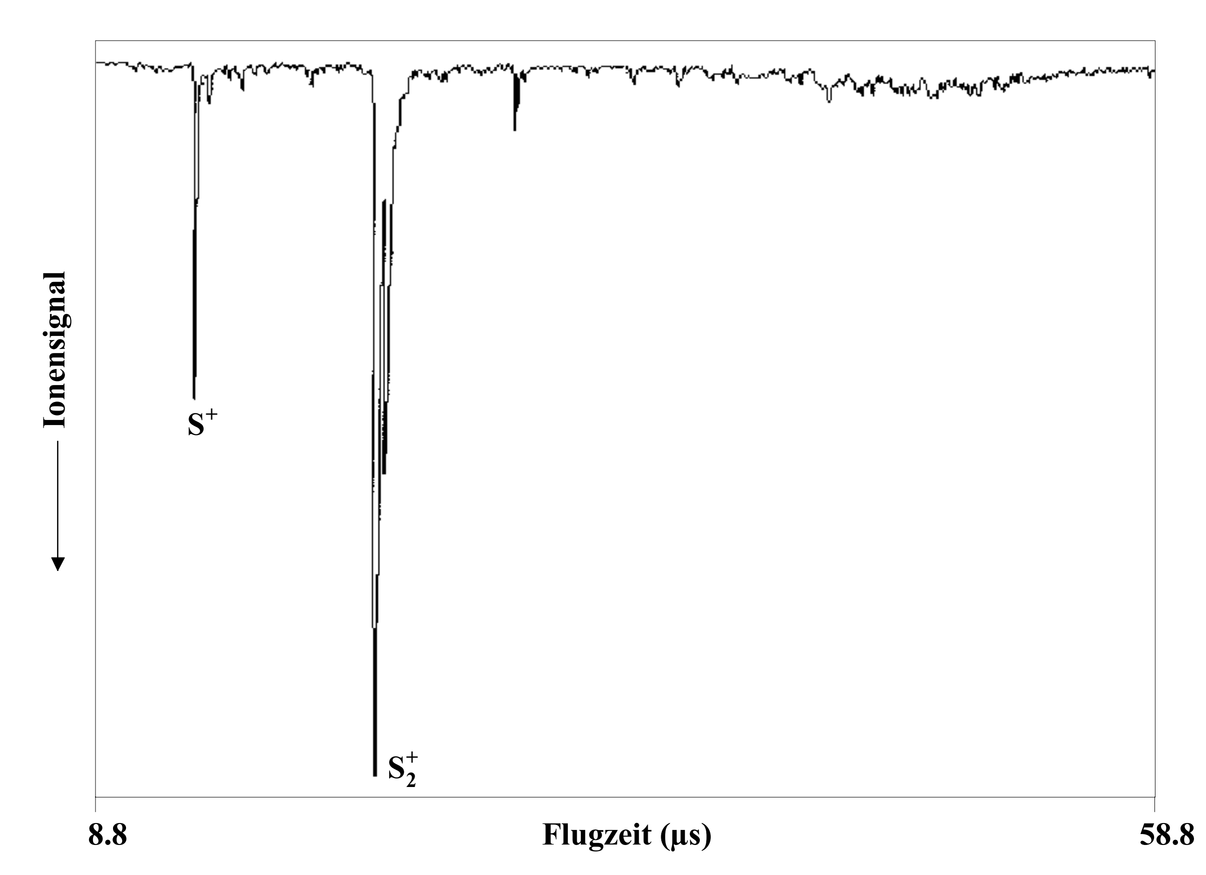


Abbildung 36: Massenspektrum des Schwefels bei 380 °C.

Die Frequenz wurde so hoch gewählt, dass alle Schwefelmoleküle S_n (n = 2–8) aufgrund ihres Ionisierungspotentials [51] [52], bis auf S_3 und S_4, von denen man vermutet dass sie nur als Fragmente höherer Schwefelmoleküle auftreten, durch einen Zwei-Photonen-Prozess ionisiert werden können. Auch hier wurden nur die S^+- und S_2^+-Spezies beobachtet.

Erst bei Experimenten mit einer noch höheren Anregungsenergie und einer Düsentemperatur, die in der Nähe des Siedepunktes von Schwefel liegt traten auch höhere Schwefelspezies im Massenspektrum auf.

Das Massensignal von S_4 trat ab einer Düsentemperatur von 408°C, und das Massensignal von S_8 ab 418°C auf. Die **Abbildung 37** zeigt das Massenspektrum von Schwefel bei 418°C, der Laser hatte eine Frequenz von 41654.66 cm^{-1} und die Ionisierung erfolgte in einem 2-Photonen Schritt. Die Signale der Masse von Kohlenstoff stammt wiederum aus der Fragmentierung des Diffusionspumpenöls.

Die Standzeit des Experiments betrug unter diesen Bedingungen nur rund 5 Minuten. Bei einem Dampfdruck des Schwefels im Bereich von einer Atmosphäre war in dieser Zeit der ganze Schwefel in der Düse verbraucht. Außerdem wurde dadurch auch die gesamte Innenwand und die Fenster der Vakuumkammer mit einer Schwefelschicht überzogen. Auch der Detektor des Massenspektrometers konnte, bei der Menge an ionisierten Teilchen die unter diesen Bedingungen produziert wurden, nicht betrieben werden ohne seine Beschädigung zu riskieren.

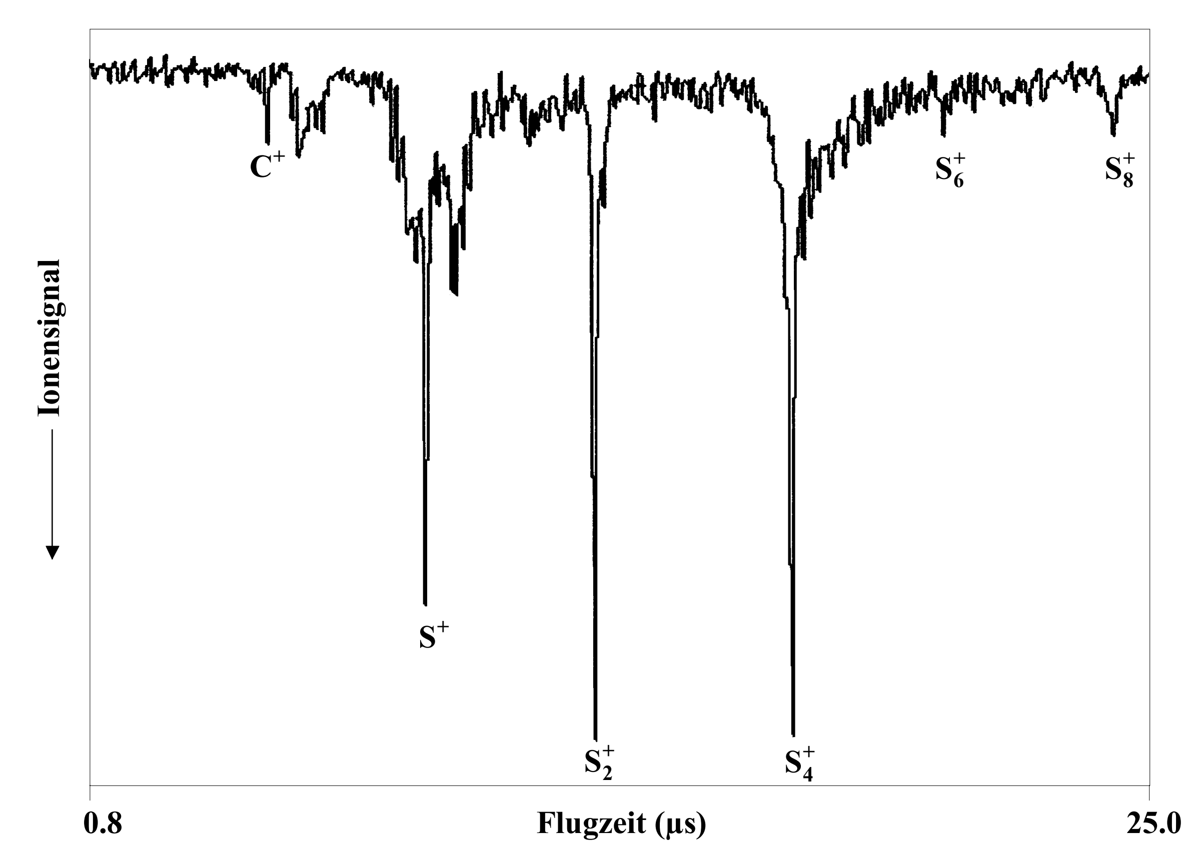


Abbildung 37: Massenspektrum des Schwefels bei 418 °C

Weitergehende Untersuchungen an S_8 sind deshalb mit der verwendeten Apparatur ohne grundlegende Modifikationen nicht möglich.

Zur Untersuchung des Schwefels wurde der Hintergasdruck der Düse zwischen 0.5 bar und 3.5 bar, mit Argon als Expansionsgas und die Temperatur der Düse zwischen Raumtemperatur und 450 °C variiert. Es wurde versucht die Schwefelspezies, sowohl mit 1-Farben, als auch 2-Farben-Experimenten zu ionisieren.

Dieser erste Einsatz der gepulsten Hochtemperaturdüse brachte die etwas überraschende Erkenntnis, dass S_8–Moleküle, obwohl sie den überwiegenden Bestandteil des Schwefeldampfes darstellen, mit Hilfe der MPI-MS nur sehr schwer zu beobachten sind.

Die Tatsache, dass sich die, mit anderen Methoden bereits beobachteten, höheren Schwefelspezies durch Multiphotonenionisierung nur bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes von Schwefel beobachten lassen, legt den Schluss nahe, dass diese Ionisierungsart äußerst uneffektiv ist. Der größte Anteil der angeregten Schwefelmoleküle zerfällt bevor sie durch ein zweites Photon ionisiert werden können.

4.4.3 LiCl

Lithiumchlorid ist ein farbloses Salz, es schmilzt bei 613 °C und siedet bei 1383 °C [49]. Bereits seit der Mitte der fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts ist aus der Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung eines effusiven Gasstrahls [57] bekannt, dass der Dampf dieses Salzes überwiegend aus Dimeren besteht. Trotzdem beziehen sich die meisten spektroskopischen Experimente auf das Monomer. Lediglich in einem Fall [58] wurden in einem IR-Spektrum von gasförmigem LiCl beobachtete Signale den Schwingungsmoden des LiCl-Dimers zugeordnet. Die Ionisierungsenergie des LiCl–Dimers beträgt ca. 10.2 eV [59], sie wurde 1979 in He(I)-PES-Experimenten bestimmt.

Mit der geheizten gepulsten Düse konnten reproduzierbare Signale, die von LiCl stammen, erzeugt werden. Die Signale traten ab einer Temperatur der Düse von 480 °C auf.

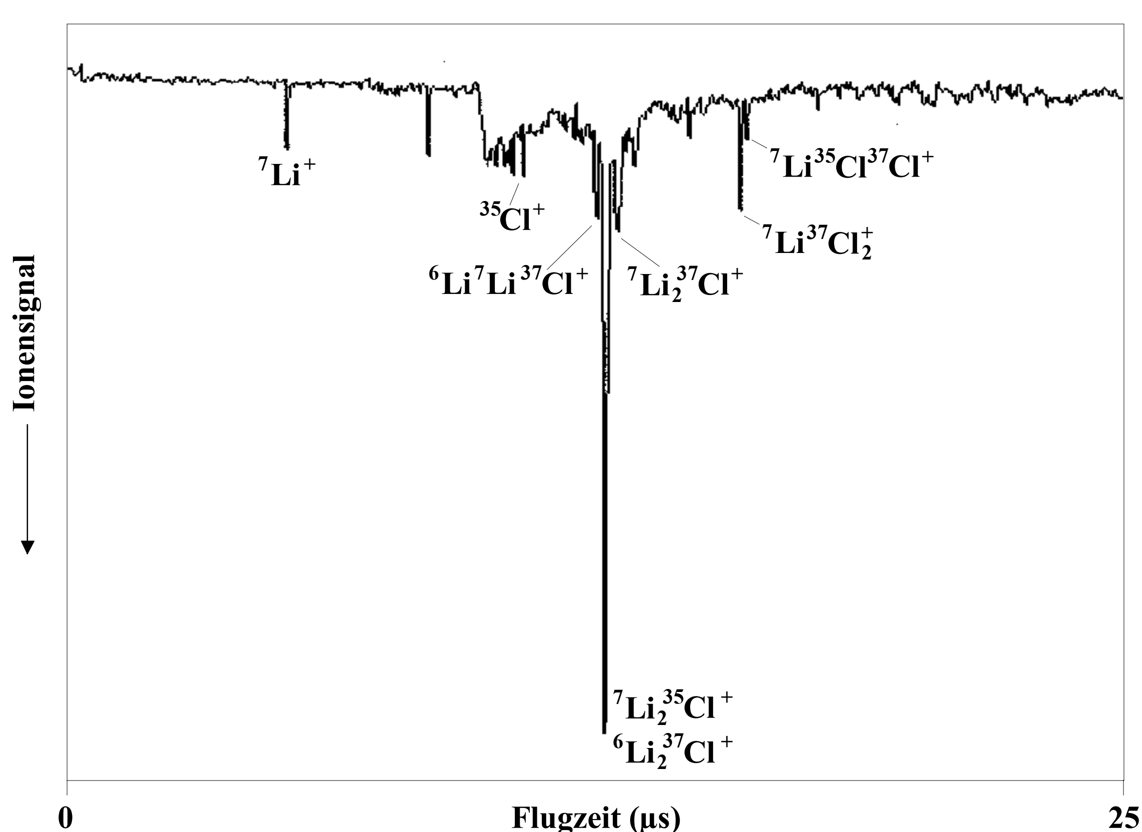


Abbildung 38: Massenspektrum von LiCl bei 488 °C.

Dia **Abbildung 38** zeigt das Massenspektrum von LiCl bei einer Temperatur von 488 °C, einem Hintergasdruck von 1.5 bar Argon und einem Druck am Detektor von 6×10^{-6} mbar. Die Wellenlänge des Ionisierungslasers beträgt 42772.88 cm^{-1}.

Das weitaus stärkste Signal stammt vom Li_2Cl^+-Fragment des Lithiumchlorid-Dimers, während weder das Monomer, noch das Dimer selber im Massenspektrum beobachtet werden konnten. Berkowitz et. al. haben im Rahmen ihrer Experimente den Anteil des Dimers im gesättigten Dampf des Lithiumchlorids auf 50% geschätzt [59]. Bei der Beobachtung des Auger Elektronen Spektrums des

Chlors von gasförmigem LiCl [60] wurde ein Anteil des LiCl-Dimers an der Gasphase gefunden, der mit Hilfe von PES-TOF-MS Messungen auf 74% bestimmt wurde. Übereinstimmend mit dem beobachteten Spektrum berichten beide Gruppen, dass das Kation des Lithiumchlorid-Dimers instabil ist und das Li_2Cl^+-Ion als das dominate Fragment im Massenspektrum des Lithiumchlorid-Dimers auftritt.

Das Massenspektrum wurde bei 42772.88 cm^{-1} aufgezeichnet, da das Ionisierungspotential des Li_2Cl_2 bei 82268 cm^{-1} liegt, handelt es sich bei der Ionisierung also um einen 2-Photonen-Prozess. In einem Zweifarben Experiment wurde der zweite Laser im Bereich von 40000 cm^{-1} durchgescannt, es gelang jedoch nicht ein strukturiertes Spektrum der Ionisierungsgrenze des Li_2Cl_2 aufzunehmen. Die Messungen wurden bei Temperaturen bis zu 550 °C durchgeführt.

4.4.4 CuCl

Auch bei den Untersuchungen des Kupferchlorids konnte das CuCl-Kation selber im Massenspektrum nicht beobachtet werden. CuCl schmilzt bei 422 °C und siedet bei 1366 °C [49], sein Dampfdruck beträgt 1 Torr bei 500 °C und 11.2 Torr bei 682.5 °C [61].

Bei den ersten Versuchen das Kupferchlorid in der Düse zu verdampfen, konnte im Massenspektrum nur Eisen beobachtet werden. Das Kupferchlorid reagiert bei höheren Temperaturen mit dem Eisen des Düsenkörpers, das Kupfer wird zum Metall reduziert und Eisenchlorid entsteht. Beobachtet wurden die Eisenionen aus der Fragmentierung des Eisenchlorids.

Um dieses Problem zu umgehen wurde die Düse provisorisch mit schwefelsaurer Kupfersulfatlösung verkupfert.

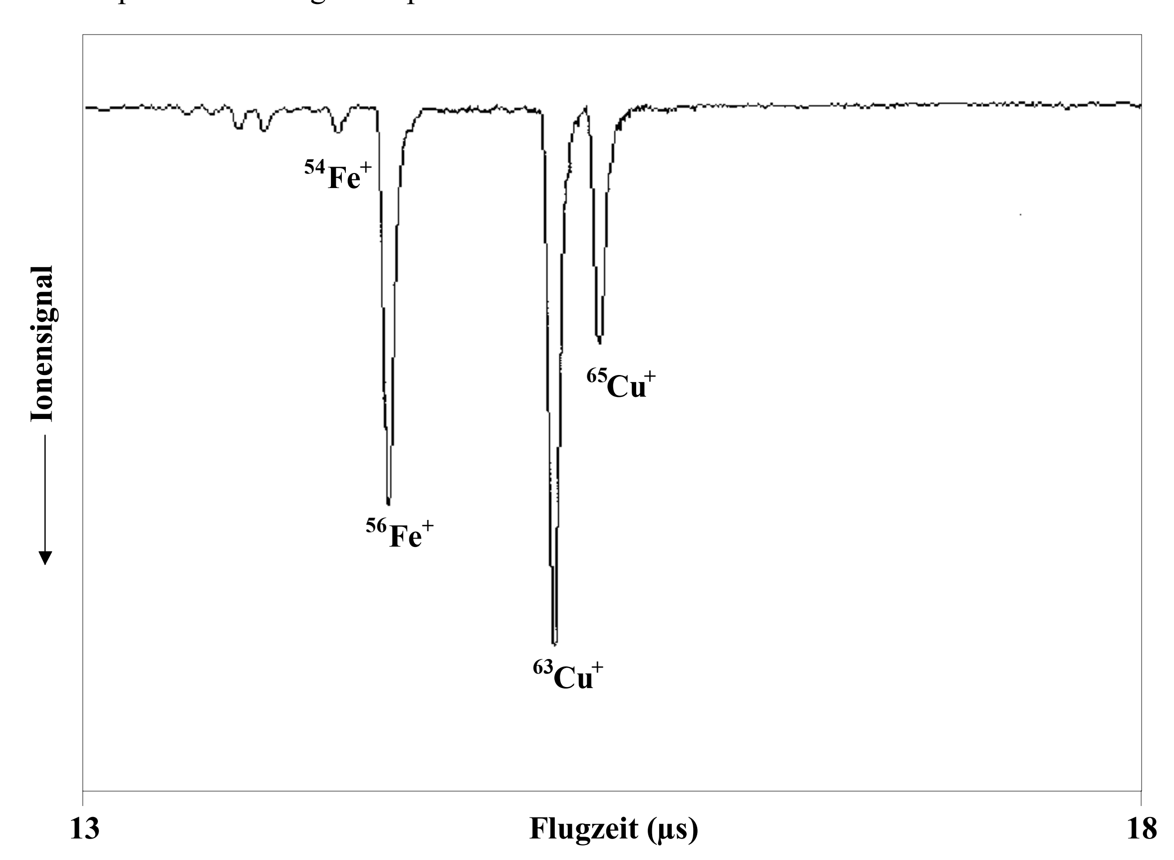


Abbildung 39: Massenspektrum des CuCl bei 480 °C

Mit dieser Düse konnten dann ab 480 °C neben den Signalen des Eisenchlorids auch Signale des Kupferchlorids aus der Düse beobachtet werden, vgl. **Abbildung 39**. Aufgrund des unterschiedlichen Dampfdrucks von Kupfer (**Anhang C**) und Kupferchlorid [61] konnten die Signale der Kupferionen im Massenspektrum eindeutig der Fragmentierung des Kupferchlorids zugeordnet werden. Die eingestrahlte Frequenz betrug 20456.66 cm^{-1} und lag damit im Bereich des Überganges B $^1\Pi^+ \leftarrow$ X $^1\Sigma^+$ des Kupferchlorids [35].

Bei längerer Messdauer war aber immer noch die Reduktion des Kupferchlorids und die Bildung von Eisenchlorid zu beobachten. Dieser Prozess beschleunigt sich wenn die Temperatur erhöht wird, um größere Signale zu erhalten.

Die folgende **Abbildung 40** zeigt dasselbe Massenspektrum wie oben bei einer Temperatur von 500°C und einer Betriebsdauer der Düse von 20 Minuten.

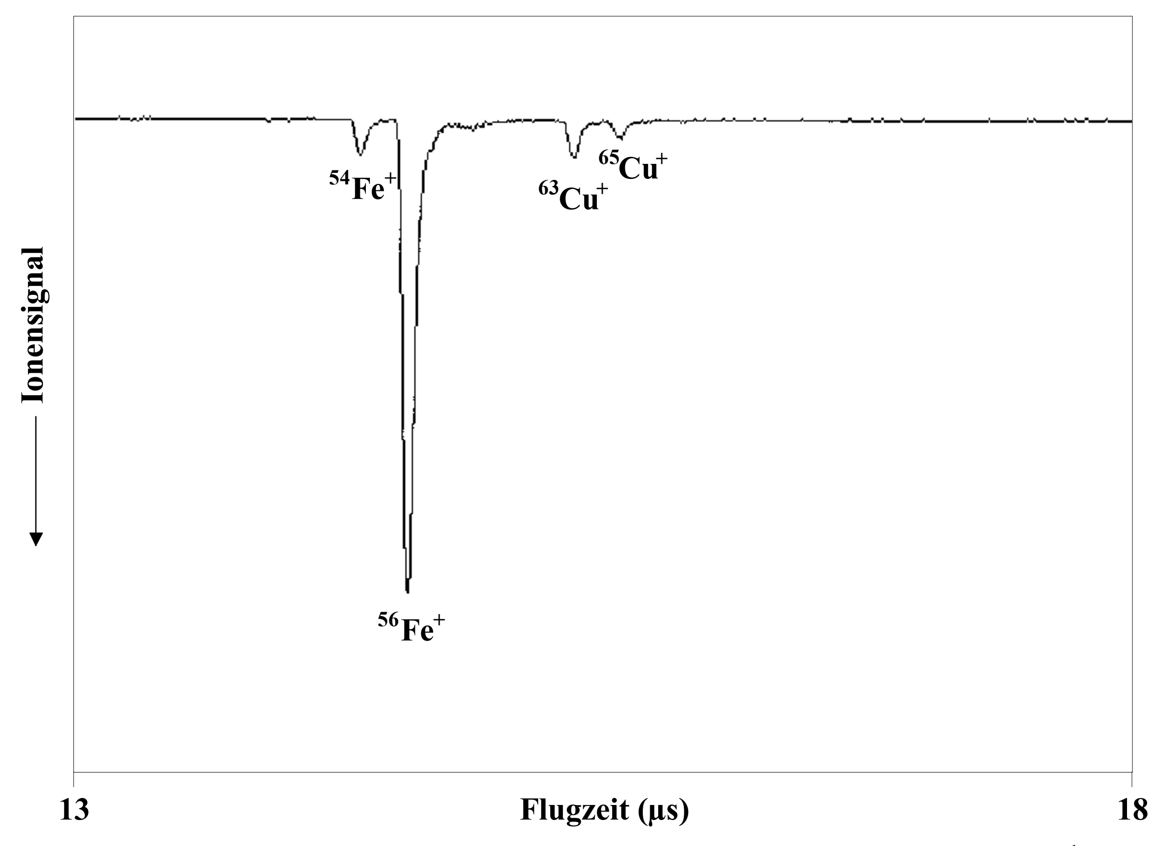


Abbildung 40: Massenspektrum von CuCl bei 500 °C und 20470.36 cm^{-1}

Die Versuche am Kupferchlorid wurden dann wegen der zu geringen Standzeit des Experiments abgebrochen. Um das CuCl mit dieser Methode detailliert untersuchen zu können, müsste die Düse aus einem Material gefertigt sein welches das Kupferchlorid nicht zum Kupfer reduziert.

Eine Möglichkeit dies zu realisieren wäre die komplette Düse aus Kupfer zu fertigen. Nach den bisherigen Erfahrungen mit der Düse müsste man jedoch für den Sitz der Düsennadel ein wesentlich härteres Material verwenden. Kupfer wäre in diesem Bereich zu duktil.

4.4.5 InCl

Die Halogenide der Elemente der III. Hauptgruppe spielen eine große Rolle bei der Herstellung von Halbleitermaterialien. Indiumchlorid dient hierbei als flüchtige Spezies um Indium bei den Herstellungsprozessen (CVD, VPE) zu den Oberflächen zu transportieren, auf denen die Halbleiterschichten, wie z.B. InGaAsP und InP/InGaAsP [62] [63], oder InN/InGaN [64] abgeschieden werden.

Genaue Kenntnisse der beteiligten Substanzen sind nötig um die meist komplexen Schritte bei der Halbleiterbildung untersuchen zu können. Die spektroskopischen Eigenschaften der beteiligten Substanzen sind dann von besonderem Interesse wenn, wie in der LCVD, die Anregung und Bildung der Halbleiter selektiv durch eingestrahltes Licht erfolgen soll.

Indium(I)chlorid schmilzt bei 225 °C und siedet bei 608 °C, Indium(III)chlorid schmilzt bei 586 °C. Beide Chloride sind hygroskopisch und ätzend. Indium selber schmilzt bei 156.6 °C und siedet bei 2080 °C. Der Dampfdruck von InCl beträgt 7.5 Torr bei 385 °C und bei 497 °C 82.4 Torr [65], der von Indium ist für einige Temperaturen im **Anhang C** aufgeführt, jedoch so gering dass die direkte Verdampfung von Indium vernachlässigt werden kann.

Zur Herstellung des Indiumchlorids wurde in der Düse Indiumdraht und $InCl_3$-Pulver vorgelegt und bei laufender Düse erhitzt. Erste Signale im REMPI-Spektrum konnten ab einer Temperatur von 350°C beobachtet werden. Als Expansionsgas wurde Argon verwendet und der typische Hinterdruck der Düse war 1.2 bar, der typische Druck am Detektor 1.0×10^{-5} mbar.

Tabelle 4: Ionisierungspotential von InCl

eV	cm^{-1}	Methode	Ref.
9.51	76702.91	PES	[66]
9.60 ± 0.08	77460 ± 600	REMPI, Extrapolation	[67]

Die folgende **Abbildung 41** zeigt ein Massenspektum von Indiumchlorid bei einer Düsentemperatur von 400°C. Die Ionisierung erfolgte mit dem Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser und einer eingestrahlten Wellenlänge von 27365.25 cm^{-1}.

Die Ionisierungsgrenze von InCl liegt im Bereich von 77500 cm^{-1} , vgl. **Tabelle 4**. Bei der verwendeten Anregungswellenlänge des Lasers werden demzufolge 3 Photonen benötigt.

Die Ionisierung erfolgt durch einen [2+1]-Prozess, der resonant mit der F 0←0 Bande des InCl [67] ist.

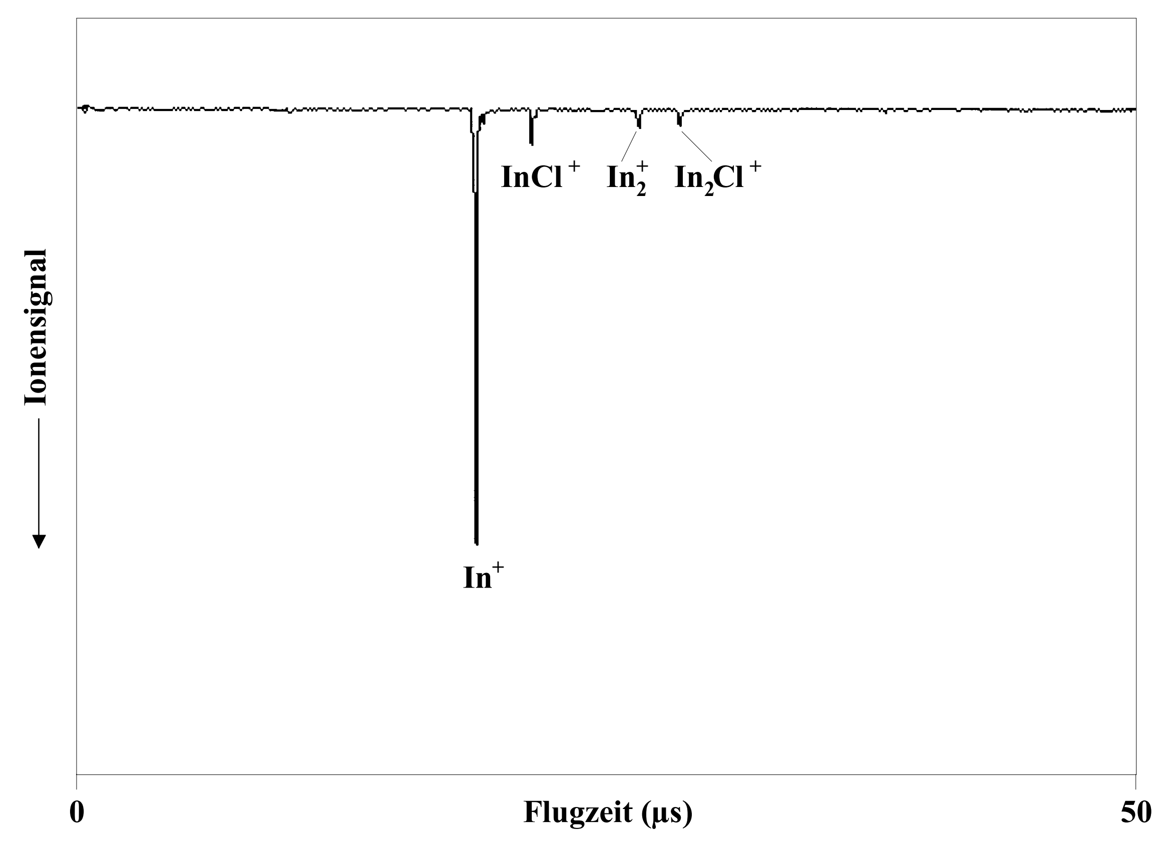


Abbildung 41: Massenspektrum von InCl

Die Überschussenergie bei diesem Einfarbenexperiment liegt dabei im Bereich von 5000 cm^{-1} und erklärt die starke Fragmentierung des InCl und des InCl-Dimers.

Dass die beobachteten Signale tatsächlich von Indiumchlorid stammen zeigt das, unter denselben Bedingungen aufgenommene, detailliertere Massenspektrum in **Abbildung 42**. Das Intensitätsverhältnis der Massenpeaks von Indium und Indiumchlorid entspricht der natürlichen Verteilung ihrer Isotope.

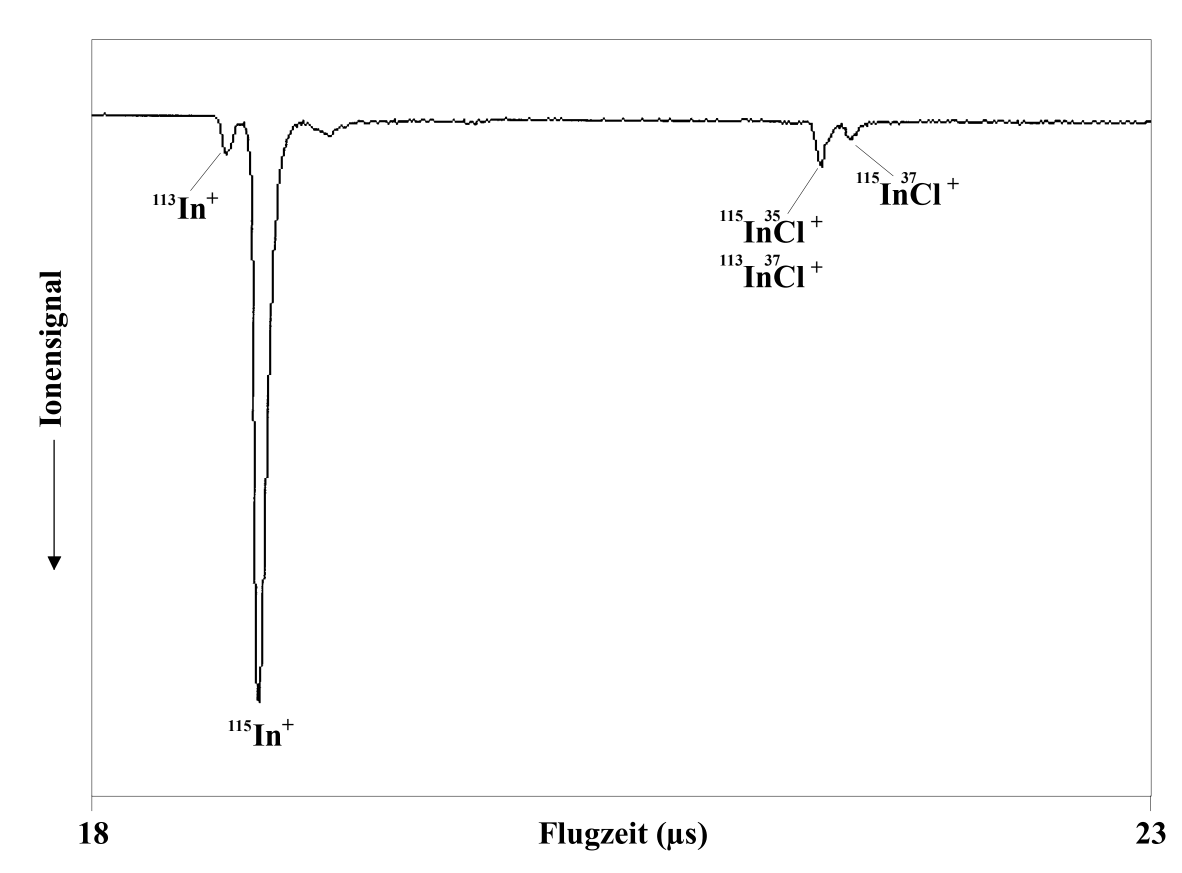


Abbildung 42: Isotopenmuster von In und InCl

Das Intensitätsverhältnis der Massenpeaks 115 und 113 beträgt 22:1, das der Massen 150 und 152 3:1, dies entspricht der natürlichen Häufigkeit der Isotopen von Indium (^{113}In 4.23 % und ^{115}In 95.77 %) und Chlor (^{35}Cl 75.4 % und ^{37}Cl 24.6 %) [68]. Ein Signal der Masse 148 (^{113}In^{35}Cl) konnte nicht beobachtet werden.

Die Signale von In^+ und von $InCl^+$ stammen dabei von demselben Muttermolekül, dem InCl. Dies wird in der nächsten Abbildung deutlich.

In **Abbildung 43** ist ein Ausschnitt der REMPI-Spektren der Ionensignale mit m/z 115 und 150 im gleichen Frequenzbereich dargestellt. Beide Spektren wurden unter denselben Versuchsbedingungen aufgenommen. Die Skalierung des y-Achsenabschnitts beider Spektren ist unterschiedlich und willkürlich gewählt, das Verhältnis der Signalintensitäten von m/z 115 zu 150 ist etwa 55:1.

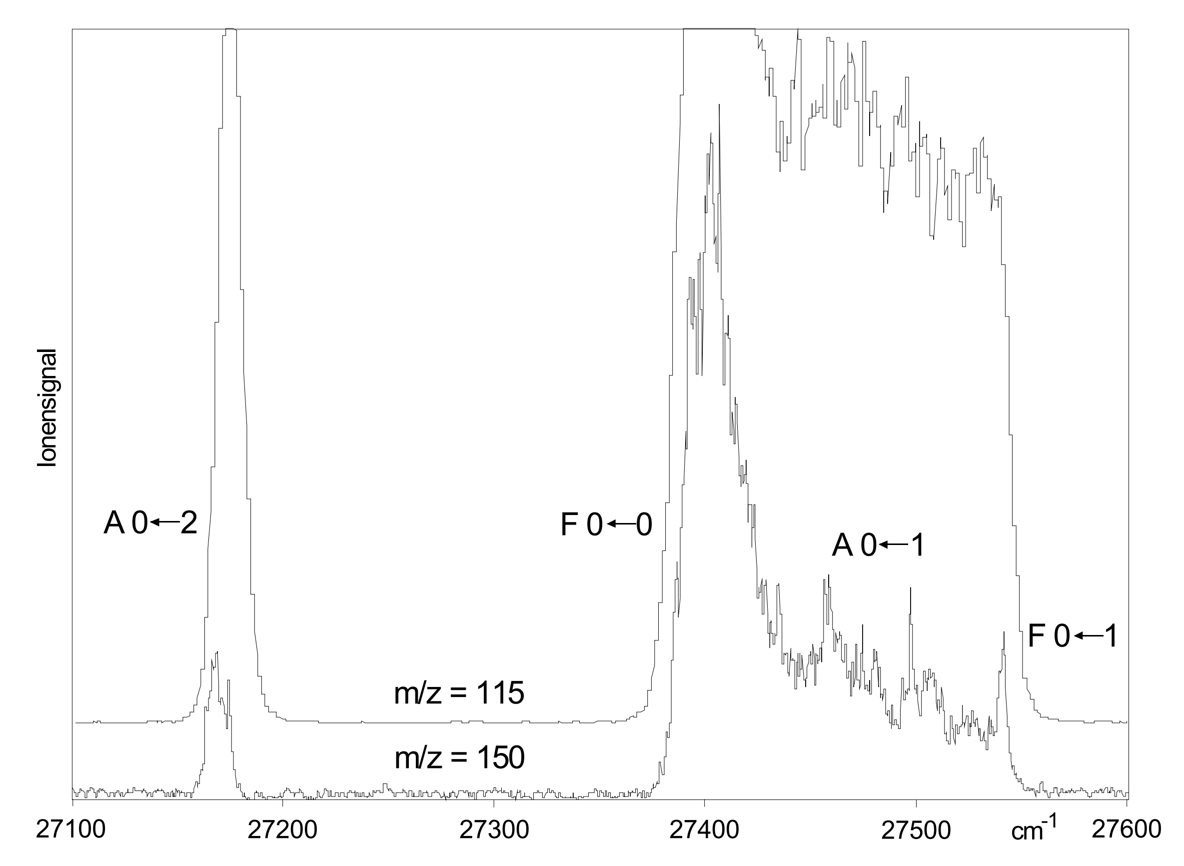


Abbildung 43: 1-C REMPI-Spektren von InCl, m/z = 115 und m/z = 150

Die beobachteten REMPI-Signale stimmen innerhalb der angegebenen Genauigkeit mit den von [67] bestimmten Übergängen überein und wurden entsprechend zugeordnet. Es handelt sich hierbei sowohl um [1+2]- (A 0←0 und A 0←1) als auch um [2+1]-REMPI-Prozesse (F 0←0, F 2←0, G 0←0 und G 1←0).

Im nächsten Schritt wurde nun versucht mit einem Zweifarben-REMPI Experiment die Ionisierungsgrenze des InCl direkt zu untersuchen.

Die Ionisierung erfolgt in einem [2+1]-Prozess. Der resonante 2-Photonen Schritt geht über die F 0←0 Bande des Indiumchlorids und wird vom Nd:YAG-gepumptem Farbstofflaser gepumpt. Der Excimer-gepumpte Farbstofflaser wird nun über die Ionisierungsgrenze gescannt.

Signale dieses Zweifarben-Experimentes von m/z = 150 konnten so zwar beobachtet werden. Diese waren allerdings so schwach, dass es nicht möglich war ein Spektrum aufzunehmen und zu verifizieren. Dagegen waren die Zweifarben-Signale von m/z = 115 sehr deutlich.

Die **Abbildung 44** zeigt das Spektrum des Ionensignals der Masse 115 bei einer Pumpwellenlänge von 27413 cm^{-1}. Die so bestimmte Ionisierungsgrenze des Indiumchlorids lag etwa 400 cm^{-1} unter dem durch Extrapolation von Rydbergzuständen bestimmten Ionisierungspotential von 77460 ± 600 cm^{-1} [67], jedoch innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

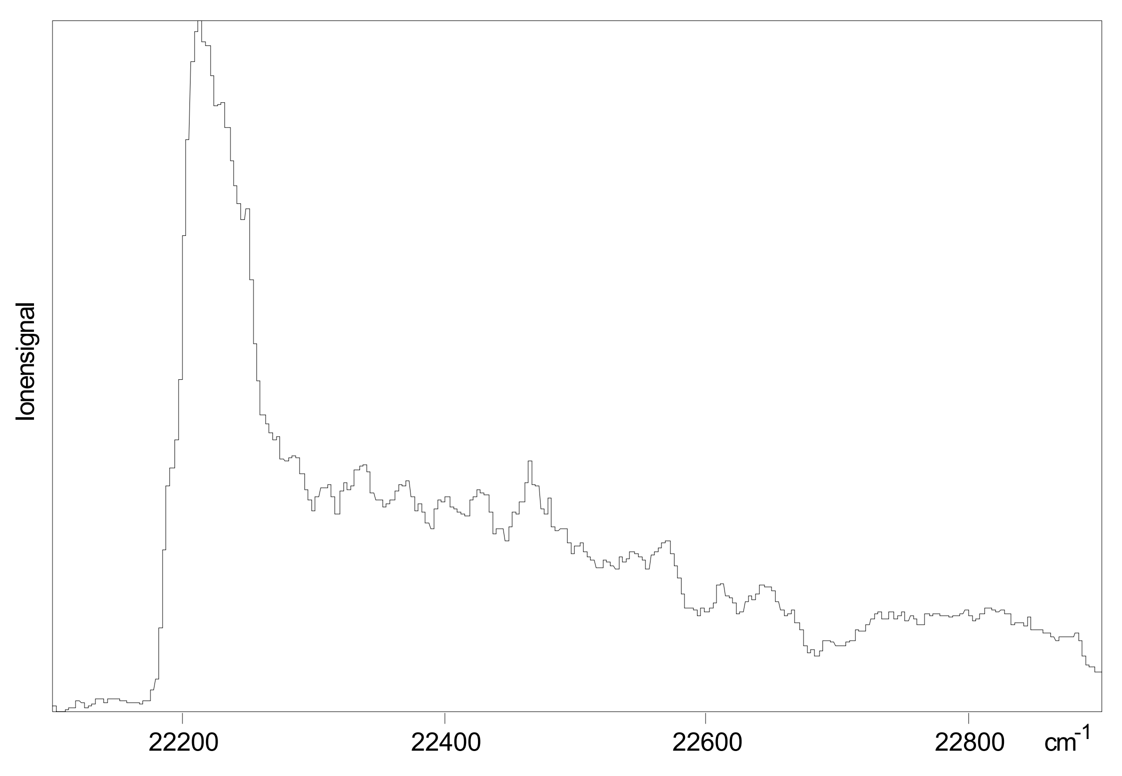


Abbildung 44: Zweifarben Signal von m/z 115

Um die beobachtete Ionisierungsgrenze zu verifizieren, wurde das oben beschriebene Experiment mit verschiedenen Pumpwellenlängen für das resonante Zwischenniveau wiederholt. Dabei sollte sich die zur Ionisierung nötige Wellenlänge des Excimer-gepumpten Farbstofflasers entsprechend ändern und die Gesamtenergie für die Ionisierung konstant bleiben.

Tabelle 5: Übersicht über DR-REMPI Prozesse zur Bestimmung des IP von InCl

Pumpwellenlänge	Resonanter Übergang	DR-REMPI Prozess
27379.2 cm-1	F 0←0	[2+1]
27452.9 cm^{-1}	A 0←1	[1+1+1]
27713.7 cm^{-1}	F 2←0 / G 0←0	[2+1]
27769.2 cm^{-1}	A 0←0	[1+1+1]
27900.0 cm^{-1}	G 1←0	[2+1]

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Experimente. Allerdings wurde für alle Anregungswellenlängen des Nd:YAG-gepumpten Farbstofflasers dieselbe Ionisierungsgrenze im Spektrum des Excimer-gepumpten Farbstofflasers gefunden, vgl. **Abbildung 44**.

Das Spektrum des Ionensignals von m/z = 115 kann also nicht von einem Zweifarben DR-REMPI Prozess stammen.

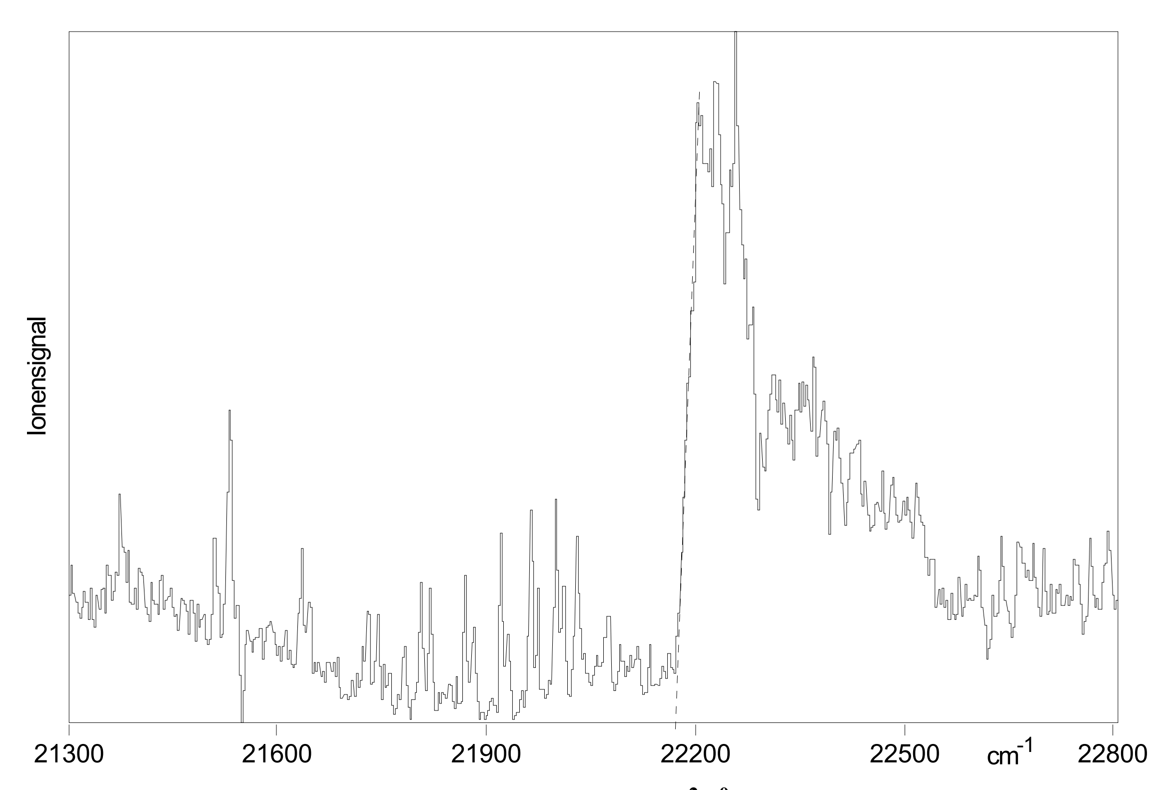


Abbildung 45: REMPI Spektrum von In 5p $^2P^0_{3/2}$

Wie aus **Abbildung 45** ersichtlich ist, erscheint die Ionisierungsgrenze in diesen Spektren bei 22166.5 cm^{-1}. Dies bedeutet bei einem 2 Photonen Prozess ein Wert von 44333.0 cm^{-1}, der etwa 2300 cm^{-1} unter dem Ionisierungspotential von Indium, 46658.9 cm^{-1} [34], liegt. Berücksichtigt man den von Jäckel [27] für die Feldionisierung bestimmten Wert von 59 cm^{-1} bei einem Abzugsfeld von 450 V/cm, so ergibt sich eine Rotverschiebung der tatsächlichen Ionisierungsgrenze um 118 cm^{-1}. Die Differenz des, um die Feldionisierung korrigierten, gemessenen Wertes und des Literaturwertes für die Ionisierung des Indiums beträgt 2207.9 cm^{-1}. Dieser Wert weicht lediglich 4.66 cm^{-1} von der Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand des Indiumatoms von 2212.56 cm^{-1} [34] ab. Dies deutet darauf hin, dass das Indiumchlorid, durch den Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser angeregt, zerfällt und Indium in seinem ersten angeregten Zustand 5p $^2P^0_{3/2}$ erzeugt.

Die **Abbildung 45** zeigt das Spektrum von m/z 115 bei einer Anregungsfrequenz des Nd:YAG-gepumpten Farbstofflasers von 27713.7 cm^{-1}. Die unterhalb der Ionisierungsgrenze liegenden, charakteristischen Peaks konnten für alle in **Tabelle 5** aufgeführten Zweifarben Experimente hochangeregten Zuständen des Indiums zugeordnet werden. Die anderen Spektren dieser Experimentreihe sind im **Anhang D** abgebildet.

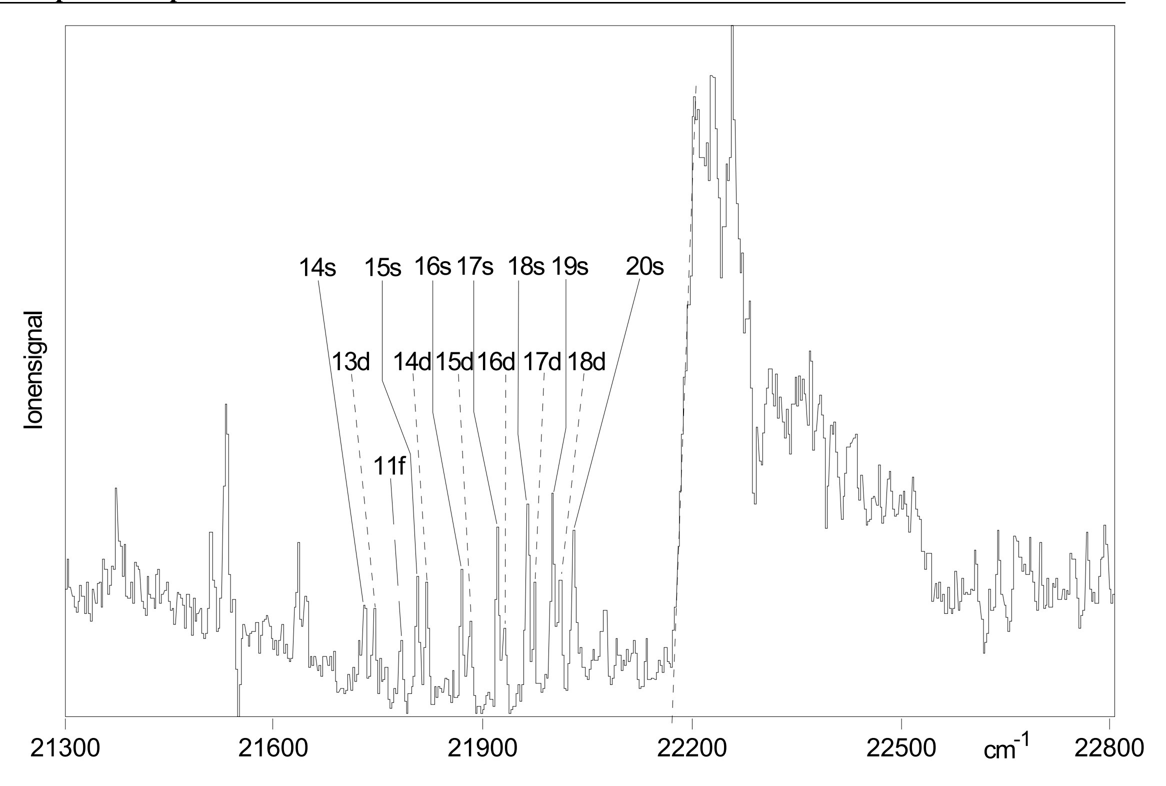


Abbildung 46: Zuordnung der Zustände des Indiums

Die Zuordnung der Zustände des Indiums für das in **Abbildung 45** dargestellte Spektrum zeigt **Abbildung 46**. Bei den s-Zuständen handelt es sich um $^2S_{1/2}$-Zustände, die beobachteten d- und f-Zustände haben die Bezeichnung $^2D_{3/2}$ beziehungsweise $^2F^0_{5/2}$.

Eine Übersicht über die beobachteten Zustände gibt folgende Tabelle. Die Zuordnung beruht auf einem 2-Photonen Prozess für die durchgescannte Laserfrequenz. Die aufgeführte Frequenz ist die Differenz der Energie des jeweiligen Zustands (aus [34]) und der eingestrahlten 2-Photonen-Energie und entspricht der Energie des Ausgangsniveaus für diesen 2-Photonen-Übergang. Die angegebenen Werte für die jeweiligen Zustände sind Mittelwerte aus den Experimenten mit verschiedenen Pumpfrequenzen (siehe **Tabelle 5**).

Tabelle 6: Zuordnung der Übergänge im Spektrum von ^{115}In 5p $^2P^0_{3/2}$

Beobachteter Zustand	Energie des Ausgangsniveaus
13s $^2S_{1/2}$	2209.10 cm^{-1}
12d $^2D_{3/2}$	2205.69 cm^{-1}
10f $^2F^0_{5/2}$	2209.73 cm^{-1}
14s $^2S_{1/2}$	2219.24 cm^{-1}
13d $^2D_{3/2}$	**2213.01 cm^{-1}**
11f $^2F^0_{5/2}$	2199.04 cm^{-1}
15s $^2S_{1/2}$	**2201.70 cm^{-1}**

Beobachteter Zustand	Energie des Ausgangsniveaus
14d $^2D_{3/2}$	2220.77 cm^{-1}
12f $^2F^0_{5/2}$	2206.31 cm^{-1}
16s $^2S_{1/2}$	**2209.00 cm^{-1}**
15d $^2D_{3/2}$	**2220.03 cm^{-1}**
17s $^2S_{1/2}$	**2212.91 cm^{-1}**
16d $^2D_{3/2}$	**2214.59 cm^{-1}**
18s $^2S_{1/2}$	**2209.30 cm^{-1}**
17d $^2D_{3/2}$	**2209.85 cm^{-1}**
19s $^2S_{1/2}$	2209.54 cm^{-1}
18d $^2D_{3/2}$	2202.76 cm^{-1}
20s $^2S_{1/2}$	**2204.13 cm^{-1}**
20d $^2D_{3/2}$	2207.71 cm^{-1}
22s $^2S_{1/2}$	2209.15 cm^{-1}
23s $^2S_{1/2}$	2224.93 cm^{-1}
24s $^2S_{1/2}$	2222.15 cm^{-1}
25s $^2S_{1/2}$	2226.97 cm^{-1}

Die **fett** gekennzeichneten Zustände konnten in allen Spektren zugeordnet werden und gehen in den Gesamtmittelwert zur Bestimmung der Energie des Ausgangsniveaus 5p $^2P^0_{3/2}$ ein:

Tabelle 7: Energie des In bei laserinduziertem Zerfall von InCl

Gesamtmittelwert	Literaturwert [34]
2210.50 cm^{-1}	2212.56 cm^{-1}

Die Peaks der Spektren entsprechen also 2-Photonen Übergängen aus dem ersten angeregten Zustand des Indiums 5p $^2P^0_{3/2}$ in eben diese Zustände.

Dass im wesentlichen nur $^2S_{1/2}$– und $^2D_{5/2}$–Zustände zugeordnet werden konnten, entspricht den Auswahlregeln für 2 Photonen Übergänge **Anhang A** und bestätigt den Zustand 5p $^2P^0_{3/2}$ des Indiums als Ausgangsniveau für die Spektren.

Bei dem vermeintlichen 2-C REMPI Spektrum von InCl handelt es sich also vielmehr um ein Zweifarben Pump-Probe-Experiment.

Der Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser besetzt einen angeregten elektronischen Zustand des Indiumchlorids. Das angeregte InCl zerfällt und bildet Indiumatome im ersten angeregten Zustand (5p $^2P^0_{3/2}$), welche durch den Excimer-gepumpten Farbstofflaser ionisiert werden.

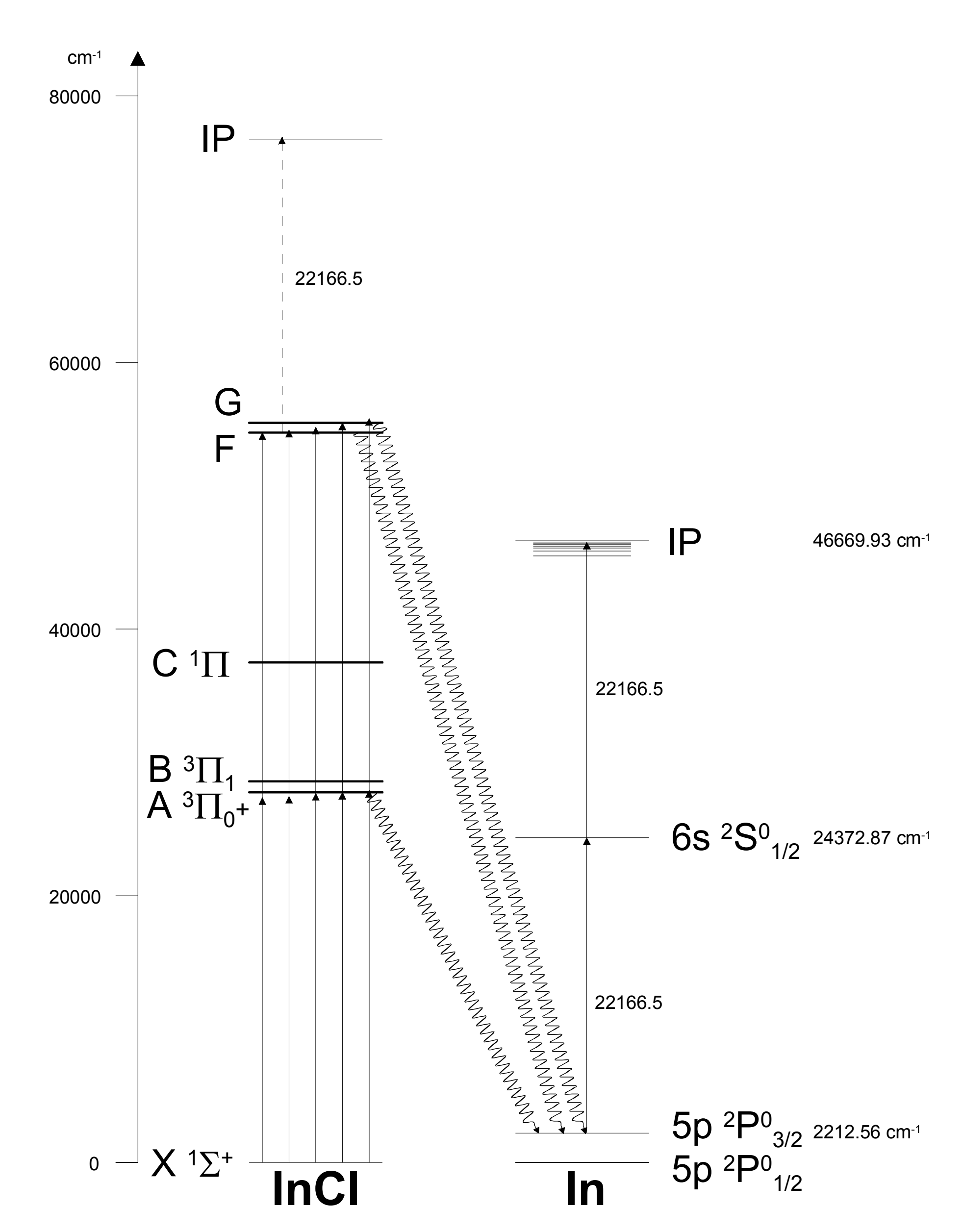


Abbildung 47: Pump-Probe Schema für den laserinduzierten Zerfall von InCl

Abbildung 47 stellt die elektronischen Zustände von InCl und In und die Übergänge des Pump-Probe Experiments dar. Das InCl wurde durch den Nd:YAG-gepumpten Laser mit einer der fünf in **Tabelle 5** aufgeführten Frequenzen in seine elektronischen Zustände angeregt, dies erfolgt über einen 1-Photonen (A $^3\Pi_0$+) bzw. einen 2-Photonen Prozess (F, G). Die gestrichelte Linie im Energieniveauschema des InCl stellt die Frequenz des Excimer-gepumpten Farbstofflasers dar, der das angeregte InCl ionisieren sollte.

Tatsächlich wurde jedoch festgestellt, dass der überwiegende Teil des InCl zerfällt und Indium in seinem ersten angeregten Zustand 5p $^2P^0_{3/2}$ bildet. Das angeregte Indium wurde dann durch den Excimer-gepumpten Farbstofflaser in einem [1+1] Prozess ionisiert und detektiert.

Der Zerfall aus höheren elektronischen Zuständen wurde sowohl bei den anderen Chloriden der III. Hauptgruppe AlCl [69], GaCl [70] und TlCl [71], als auch beim InCl [67] [72] [73] selber bereits beobachtet. Beim InCl wurde aufgrund der fehlenden Schwingungsübergänge in den höheren Niveaus dafür eine schnelle Prädissoziation verantwortlich gemacht [67]. Aber lediglich für den Zerfall des C $^1\Pi$ Zustandes von InCl für $v \geq 3$ gibt es eine detailliertere Untersuchung [73] die eine Prädissoziation in die Atome bestätigt, wobei als Zerfallsprodukte Indium in seinem Grundzustand $^2P_{1/2}$ und Chlor im Grundzustand $^2P_{3/2}$ oder im ersten angeregten Zustand $^2P_{1/2}$ vermutet werden.

Bei dem vorliegenden Experiment konnte nun erstmals eines der Zerfallsprodukte, das Indium im ersten angeregten Zustand $^2P_{3/2}$, direkt identifiziert werden. Die Tatsache, dass dieser Zerfall im vorliegenden Experiment aus verschiedenen elektronischen Zuständen erfolgt und jeweils nicht ab einer bestimmten Schwingungsquantenzahl auftritt, legt die Vermutung nahe, dass dem Zerfall kompliziertere Prozesse zugrunde liegen.

Da das Zweifarben-Pump-Probe Signal vom In 5p $^2P^0_{3/2}$ von zwei unabhängig gepumpten Lasern erzeugt wurde, war es möglich durch die zeitliche Verschiebung der Laserpulse das zeitliche Verhalten dieses Signals zu verfolgen.

Dieses Verhalten ist in **Abbildung 48** dargestellt. Der Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser als Pumplaser zur Anregung des InCl wurde zeitlich festgehalten und der Excimer-gepumpte Farbstofflaser als Probelaser demgegenüber verändert. In **Abbildung 48** sind mehrere Massensignale m/z = 115 von In 5p $^2P^0_{3/2}$ mit unterschiedlichem Zeitversatz von Pump- und Probelaser übereinandergelegt. Der mit 1-C bezeichnete erste Peak ist das Einfarben Signal vom Pumplaser, an dieser Stelle erscheint auch das Zweifarben-Pump-Probe Signal von In 5p $^2P^0_{3/2}$, wenn beide Laser zeitlich genau aufeinander abgestimmt sind. Der mit 2-C bezeichnete Peak ist das Zweifarben-Pump-Probe Signal, das bei einem zeitlichen Versatz des Probelasers mitwandert.

Links vom 1-C Peak, d.h. wenn der Probelaser vor dem Pumplaser schießt, konnte der 2-C Peak nicht beobachtet werden wodurch der oben beschriebene Pump-Probe Mechanismus bestätigt wird. Bei einer zeitlichen Versatz des Probelasers von etwa 100 ns nach dem Pumplaser wird der 2-C Peak eindeutig vom 1-C Peak unterscheidbar. Der 2-C Peak wird bei größerem Versatz von Probe- zu Pumplaser immer kleiner und verschwindet bei 2 µs.

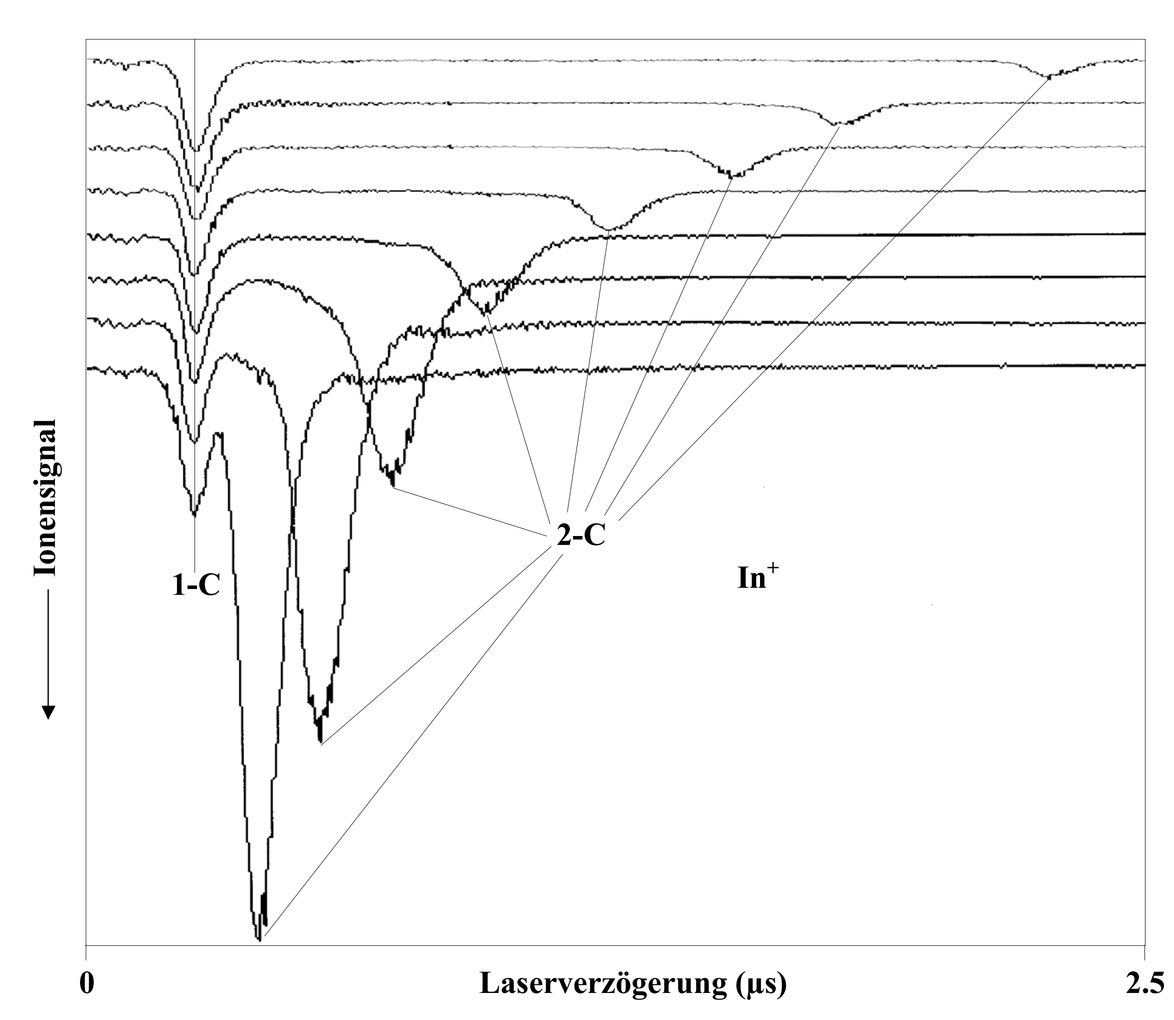


Abbildung 48: Zeitliche Veränderung des 2-C-Pump-Probe Signals von ^{115}In 5p $^2P^0_{3/2}$

Der Zerfall des angeregten InCl erfolgt also schneller als 100 ns, der Verlauf konnte mit der verwendeten Apparatur jedoch nicht beobachtet werden. Die Abnahme des 2-C Peaks erfolgt in einem Zeitbereich in dem sich die, durch die Gasexpansion beschleunigten, Teilchen aus dem Anregungs- bzw. Ionisierungsvolumen der Laser bewegen. Um zu klären, ob die Abnahme des 2-C Peaks daher rührt, oder mit der Lebensdauer des Zustands 5p $^2P^0_{3/2}$ von Indium korreliert ist, müssten jedoch Anregungs-/Ionisierungsvolumina und die Geschwindigkeit der Teilchen genau bestimmt werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Apparatur

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde erstmals ein Excimer und ein Nd:YAG-gepumptes Lasersystem kombiniert und erfolgreich eingesetzt um 2C-REMPI Spektren von Aluminium aufzunehmen. Dies erweitert den, für Untersuchungen zur Verfügung stehenden, Frequenzbereich der Apparatur beträchtlich. Mit der, zur Synchronisation der beiden Lasersysteme entwickelten, Triggerschaltung ist auch ein definierter zeitlicher Versatz der beiden Lasersysteme möglich. Dadurch können in der Abteilung Chemische Physik erstmals Pump-Probe-Experimente durchgeführt werden, bei denen neben der Massenselektivität und der Frequenzinformation, die Zeit als dritte Kenngröße untersucht werden kann. Diese Technik wurde bei der Untersuchung des Zerfalls von InCl erfolgreich eingesetzt.

Mit der, in *Kapitel 3.3.4.5* und *4.4.1* beschriebenen, gepulsten heißen Düse mit Kühlung wurde eine gepulste Probenquelle zur Erzeugung eines Molekularstrahls von Hochtemperaturmolekülen entwickelt, die bis zu einer Temperatur von 760 °C betrieben werden kann. Die Düse ist allen bisher vorgestellten Anordnungen in Temperaturbereich, Wiederholrate und den Abmessungen deutlich überlegen. Durch diese Düse wird eine Vielzahl von Hochtemperatursubstanzen erst für die Untersuchung in gepulsten Experimenten zugänglich gemacht. Ionisierungsspektroskopie mit Detektion durch TOF-MS dieser Substanzen wird damit möglich. Da die Düse unempfindlich gegenüber dem beaufschlagten Hintergasdruck ist, lässt sich die Zusammensetzung der Gasphase der verdampften Moleküle über einen weiten Druck- und Temperaturbereich untersuchen. Die Untersuchungen an einigen hochschmelzenden Substanzen haben die Tauglichkeit und Standfestigkeit der Düse unter Beweis gestellt und bereits einige interessante Ergebnisse geliefert.

Metallhydride

Die Experimente an den Metallhydriden haben gezeigt, dass sich die Rahmenbedingungen für den sicheren Betrieb einer REMPI-Apparatur einerseits und für die Darstellung der Metallhydride andererseits unter den gegebenen apparativen Voraussetzungen nur sehr schwer zu einem erfolgreichen Experiment kombinieren lassen. Die prinzipiell sehr hohe Empfindlichkeit der REMPI-Spektroskopie wird hier durch die experimentellen Schwierigkeiten bei weitem überwogen.

Um mit der kontinuierlichen Düse (*Kapitel 3.3.4.1*) bekannte Darstellungsmethoden aus der Infrarotspektroskopie für die REMPI Untersuchungen zu adaptieren war die Leistung der zur Verfügung stehenden Vakuumpumpen nicht ausreichend.

Im Rahmen der Versuche am AlH konnte gezeigt werden, dass die, für gepulste Experimente entworfenen und in *Kapitel 3.3.4.2 - 3.3.4.4* beschriebenen, Düsen-

vorsätze, zur Darstellung der Hydride in der Vakuumkammer, eine effektive Abkühlung der Teilchen bei der Expansion ins Vakuum stärker behindern. Somit fällt auch die erhoffte Stabilisierung dieser kurzlebigen Substanzen durch die starke Abkühlung in der Überschallexpansion des Molekularstrahls sehr klein aus.

Die Darstellung der transienten Metallhydride ist äußerst uneffektiv, neben dem Molekül werden in weitaus größerem Umfang Atome bzw. Atomionen der Molekülbestandteile erzeugt. Diese Teilchen belasten das TOF-MS bis an die Grenze der Betriebssicherheit und die Detektion der Metallhydride, deren Massendifferenz ja nur eine Atomeinheit beträgt, wird erheblich erschwert.

Trotz all dieser Schwierigkeiten konnte beim BaH erstmals ein elektronischer Übergang ($E\ ^2\Pi_{3/2} \leftarrow X\ ^2\Sigma^+$) eines Erdalkalihydrids mit der REMPI-Technik spektroskopiert werden.

Um die Metallhydride der Untersuchung durch die REMPI-Spektroskopie zugänglich zu machen ist ein wesentlich höherer apparativer und damit auch finanzieller Aufwand nötig als für die vorliegenden Experimente zur Verfügung stand. In jedem Fall muss der Druck in der Ionisierungskammer deutlich abgesenkt werden um eine sicheren Betrieb des TOF-MS zu gewährleisten. Im Fall der kontinuierlichen Düse sind dazu jedoch wesentlich leistungsstärkere Pumpsysteme nötig. Für die gepulsten Experimente mit den Düsenvorsätzen genügt differentielles Pumpen einer mehrstufigen Vakuumkammer um stabile Druckverhältnisse zu erreichen. Allerdings sind hier die Anforderungen an die Geometrie von Molekülstrahl und TOF-MS ungleich höher, zudem bleibt die Unsicherheit ob sich die transienten Zielsubstanzen unter den gegebenen Bedingungen überhaupt in ausreichender Menge darstellen lassen. Bei der Darstellung der Metallhydride in einer Gasentladung ist des weiteren ein effektiver Filter nötig um die dabei entstandenen geladenen Teilchen aus dem Molekülstrahl zu entfernen. Versuche mit einem einfachen statisches Feld zur Ablenkung dieser Teilchen aus der Achse des Molekülstrahls waren hierfür nicht ausreichend. Eine Methode, die Nachteile der geringen Ausbeute bei der Darstellung der Metallhydride zu umgehen und damit die Teilchenbelastung der MCP's am Detektor zu verringern, wäre zwischen Probenquelle und Ionisierungspunkt einen Massenselektor, z.B. ein Quadrupolmassenspektrometer, zwischenzuschalten.

Hochschmelzende Substanzen

Mit Hilfe der gepulsten heißen Düse mit Kühlung konnte erstmals die Gasphase des Schwefels direkt mit der REMPI-Spektroskopie untersucht werden. Dieses Experiment lieferte erstmals REMPI-Signale der Schwefelspezies S_n mit $n>2$. Allerdings konnte die bekannte Zusammensetzung des Schwefeldampfes nicht wiedergefunden werden. So konnten im Gegenteil über einen weiten Temperaturbereich nur Signale der Spezies S und S_2 beobachtet werden. Erst bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts von Schwefel traten 2-Photonen Signale von S_4 (ab 408°C) und S_8 (ab 418°C) auf. Die Ionisierung erfolgte nichtresonant, Resonanzen mit elektronischen Niveaus wurden nicht gefunden. Allerdings betrug die Stand-

zeit des Experiments bei der S_8-Darstellung aufgrund des hohen Schwefeldampfdrucks in der Düse und dem damit verbundenen hohen Verbrauch und der starken Verschmutzung der Vakuumkammer nur wenige Minuten, so dass eine gründliche Untersuchung nicht möglich war. Da die Hauptbestandteile des Schwefeldampfs, die höheren Spezies S_6 – S_8 gar nicht oder nur unter extremen Bedingungen im REMPI-Spektrum zu beobachten waren, muss davon ausgegangen werden, dass diese Moleküle zum größten Teil beim Ionisierungsprozess zerfallen. Um die elektronischen Eigenschaften der Moleküle genauer untersuchen zu können muss die Standzeit des Experiments erhöht werden. Dazu ist eine Düse mit vergrößertem Probevolumen und eine Vakuumapparatur mit getrennter Probenerzeugungs- und Ionisierungskammer nötig.

Der Dampf des Lithiumchlorids besteht zu einem großen Teil aus Dimeren. In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals MPI-Signale des LiCl-Dampfes erzeugt werden. Über die Fragmentionen Li_2Cl^+ konnte dabei das LiCl-Dimer als Hauptbestandteil des LiCl-Dampfes nachgewiesen werden. Signale des Dimers selber konnten wie auch im, für die Intensitätsanalyse in *Abschnitt C.* aufgenommenen, FTIR-Spektrum nicht gefunden werden. Das Li_2Cl_2 zeigte ein diffuses Spektrum, so gelang weder ein strukturiertes Spektrum der Ionisierungsgrenze, noch Resonanzen mit elektronischen Zuständen aufzunehmen.

Auch im Fall von Kupferchlorid konnten erstmals MPI-Signale erzeugt werden, die eindeutig von gasförmigem CuCl stammen. Aber auch hier konnte die gasförmige Spezies nur über die Fragmentionen nachgewiesen werden. Weitere spektroskopische Daten konnten letztlich aufgrund der zu geringen Standzeit des Experiments nicht gewonnen werden. Um detailliertere Untersuchungen durchführen zu können ist der Aufbau einer anderen Düse notwendig, um die Redoxreaktion von Probe und Düsenmaterial zu verhindern.

Auch die REMPI-Signale von InCl zeigen eine starke Fragmentierung. Über einen Vergleich der Spektren von Muttermolekül und Fragmention, konnte jedoch gezeigt werden, dass dieses vom InCl stammt. Bei der Untersuchung der Ionisierungsgrenze des InCls wurde festgestellt, dass diese Fragmentierung aber nicht beim Ionisierungsschritt des 2-Photonen-Prozesses erfolgt, sondern bereits bei der resonanten Anregung des InCl in eines seiner elektronischen Niveaus. Der Zerfall ist dabei nicht von einem bestimmten Niveau abhängig. Unter erstmaligem Einsatz der Pump-Probe-Technik, mit zwei unabhängig voneinander gepumpten Lasersystemen, in der Arbeitsgruppe Chemische Physik konnte dann das Indium in seinem ersten elektronischen Zustand 5p $^2P^0_{3/2}$ als Produkt des Zerfalls identifiziert werden. Dabei wurde das InCl durch den ersten Laser in einem 1-Photonen-Prozess angeregt und das Zerfallsprodukt In 5p $^2P^0_{3/2}$ mit dem Probe-Laser über ein [2+1]-REMPI-Spektrum durch Zuordnung von Rydberg-Zuständen und Ionisierungspotential identifiziert. In 5p $^2P^0_{3/2}$ konnte so als Zerfallsprodukt von 3 elektronischen Zuständen des InCl bestätigt werden. Die Lebensdauer der angeregten elektronischen Niveaus des InCl ist dabei <100 ns, über die des ersten elektronischen Zustands von In lässt sich aufgrund der Experimente jedoch keine eindeu-

tige Aussage machen. Die Pump-Probe-Signale des In 5p $^2P^0_{3/2}$ konnten zwar noch mit einer Verzögerung von ca. 2 µs beobachtet werden, diese Zeitspanne könnte jedoch auch von der Drift der Teilchen aus dem Anregungsvolumen des Pump-Lasers und nicht genau übereinander liegender Foki von Pump- und Probe-Laser liegen.

Gerade die Untersuchungen an den hochschmelzenden Substanzen haben gezeigt, dass diese stabilen Substanzen bei einer Mehrphotonenionisierung einem starken Zerfall unterliegen. Es konnte gezeigt werden, dass die eingesetzte Zweifarben REMPI TOF-MS Pump-Probe Technik in Verbindung mit der entwickelten Düse eine geeignete Methode ist, um solche, im Fall von InCl gerade für die Halbleiterfertigung interessante, Zerfallsprozesse zu untersuchen. Um die Aussagekraft der Experimente zu erhöhen muss aber die zeitliche Auflösung des Pump-Probe Schrittes verbessert werden. Dazu muss der Zeitpunkt zu dem die Laserpulse erzeugt werden besser definiert sein. Eine einfache, wenn gleich finanziell aufwendige Maßnahme dieses zu erreichen, ist den Excimer-Laser, bei dem die Erzeugung des Laserpulses durch das Übersprechen der Gasentladung auf eine Signalleitung identifiziert wird, durch einen Festkörperlaser zu ersetzen. Zusätzlich sollte der, in der Abteilung entwickelte Taktgeber, durch ein kommerziell erhältliches Gerät mit geringerem Jitter zwischen den einzelnen Taktsignalen ersetzt werden. Bei den seitherigen Versuchen wurden die Foki der Laser anhand des Zweifarben-Signals optimiert, dies führt zu einer gewissen räumlichen Unsicherheit über die Lage der Foki. Damit über die Drift der Moleküle von einem Fokus zum Anderen auch zu einer zeitlichen Unsicherheit im Auftreten des Zweifarben-Signals. Um das zu unterdrücken müsste die Fokussieroptik so ausgelegt sein, dass, nachdem die Foki beider Laser einmal übereinander gelegt wurden, der Fokuspunkt nur noch für beide Strahlen gemeinsam verändert werden kann. Da eine solch Justage aber sehr aufwendig ist, wären hierfür Lasersysteme nötig, die ihre Strahlgeometrie beim durchstimmen nicht verändern. Dies ist aber bei Farbstofflasern, die bei einem Farbstoffwechsel immer eine gewisse Nachjustierung verlangen nur eingeschränkt gegeben. Abhilfe könnten da OPO-Systeme schaffen die aber den verwendeten Lasersystemen was Frequenzumfang und Leistung angeht unterlegen und erheblich teurer sind.

6 Literaturverzeichnis

[1] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons Inc., Chinchester, 1998).

[2] W. Demtröder, *Laserspektroskopie* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).

[3] R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier and S. Tsuchiya, *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination* (Blackwell Science, Oxford, 1998).

[4] M. Göppert-Mayer, Ann. Phys. **9**, 273 (1931).

[5] W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. **7**, 229 (1961).

[6] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser and E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules* (Academic Press, Orlando Fl, 1984).

[7] N. Douin, P. Parneix and P. Brechignac, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **21**, 343 (1991).

[8] W. C. Wiley and L. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1955).

[9] D. R. Miller, *In Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, ed. G. Scoles, (Oxford University Press, New York, 1988).

[10] H. C. W. Beijerinck and N. F. Verster, Physica **111C**, 327 (1981).

[11] J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, *Supersonic Nozzle Beams*, X (John Wiley & Sons Inc., 1966).

[12] F. K. Kneubühl, M. K. Siegrist, *Laser* (Teubner, Stuttgart, 1995).

[13] Lambda Physik, *EMG 201-204 MSC Instruction Manual* (Lambda Physik GmbH, Göttingen, 1985).

[14] C. C. Davis, *Lasers and Electro-Optics Fundamentals and Engineering* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).

[15] Lumonics, *Hyperyag HY1200 Instruction Manual* (Lumonics Ltd., Rugby, England).

[16] Lumonics, *Hypertrak-1000 SHG Option User's Guide* (Lumonics Inc., Ontario, Canada).

[17] Lumonics, *Instruction Manual Hyperdye HD 300* (Lumonics Inc., Ontario, Canada, 1989).

[18] Lumonics, *Instruction Manual Hyperdye HD 500* (Lumonics Inc., Ontario, Canada).

[19] Laser Analytical Systems LAS, *Benutzerhandbuch Farbstofflaser LDL 105/205* (Stahnsdorf, Deutschland)

[20] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes* (Lambda Physik GmbH, Göttingen, 1994).

[21] Radiant-Dye, http://www.radiant-dyes.com/laserfar.htm.

[22] Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3: Optik* (de Gruyter-Verlag, Berlin New York, 1993).

[23] *Instruction Manual No. 368* (Burleigh Instruments Inc., Fishers NY, USA, 1992).

[24] K. Bennett, R. L. Byer, Appl. Opt. **19**, 2408 (1980).

[25] A. H. Bahnmaier, *Dissertation*, Ulm (1992).

[26] R. P. Schmid, *Dissertation*, Ulm (1995).

[27] J. Jäckel, *Dissertation*, Ulm (1999).

[28] M. Wolf, Physik in unserer Zeit **12**, 90 (1981).

[29] R.-D. Urban, *Dissertation*, Ulm (1992).

[30] K. Essig, *Dissertation*, Ulm (1996).

[31] P. Klose, *Diplomarbeit*, Ulm, (1996).

[32] Y. F. Zhu, R. Shehade, and E. R. Grant, J. Chem.Phys. **97**, 883 (1992).

[33] U. Häring, *rp_0*, Ulm (1995).

[34] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (NSRDS-NBS 35, 1971).

[35] K. P. Huber, G. Herzberg,, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, 1979).

[36] K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **93**, 8061 (1990).

[37] E. Eliav, U. Kaldor, and B. A. Hess, J. Chem. Phys. **108**, 3409 (1998).

[38] Y. Ohshima, Y. Endo, J. Mol. Spectrosc. **153**, 627 (1992).

[39] A. Thoma, B. E. Wurfel, and R. Schlachta, G. M. Lask, and V. E. Bondybey, J. Phys. Chem. **96**, 7231 (1992).

[40] J. Fleniken, Y. Kim, and H. Meyer, Chem. Phys. Lett. **318**, 529 (2000).

[41] U. Magg, H. Birk, and H. Jones, Chem. Phys. Lett. **149**, 321 (1988).

[42] M. Rafi, S. Ahmed, M. A. Khan, and M. A. Baig, Z. Phys. A **320**, 369 (1985).

[43] M. Rafi, A. Al-Ghamdi, K. Ahmed and I. A. Khan, Phys. Lett. **189**, 304 (1994).

[44] Y. Zhang, M. Stuke, Chem. Phys. Lett. **149**, 310 (1988).

[45] Landolt-Börnstein, , 6. Auflage, Bd. I/1

[46] U. Even, J. Magen, and J. Jortner, Chem. Phys. Lett. **88**, 131 (1982).

[47] G. Smulevich, A. Amirav, U. Even and J. Jortner , J. Chem. Phys. **79**, 1 (1982).

[48] M. Okunishi, K. Yamanouchi, and S. Tsuchiya , Chemistry Letters 393 (1989).

[49] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (de Gruyter-Verlag, Berlin New York, 1985).

[50] J. Berkowitz, *Elemental Sulphur* (Interscience, New York, 1965).

[51] J. Berkowitz, C. Lifshitz, J. Chem. Phys. **48**, 4346 (1968).

[52] K.-H. Grupe, K. Hellwig and L. Kolditz, Z. phys. Chem, Leipzig **255**, 1015 (1974).

[53] C. L. Liao, C. Y. Ng, J. Chem. Phys. **84**, 778 (1986).

[54] J. Breton, F. Remy, I. Dubois, H. Bredohl, M. Macau-Hercot, J. M. Esteva and E. Somé, J. Mol. Spectrosc. **173**, 49 (1995).

[55] B. Barnes, J. Baker, J. M. Dyke and R. Richter, Chemical Physics **166**, 229 (1992).

[56] M. J. Cooper, C. M. Western, Chemical Physics Letters. **267**, 365 (1997).

[57] R. C. Miller, P. Kusch, J. Chem. Phys. **25**, 860 (1956).

[58] W. Klemperer, W. G. Norris, A. Büchler and A. G. Emslie, J. Chem. Phys. **33**, 1534 (1960).

[59] J. Berkowitz, C. H. Batson and G. L. Goodman, J. Chem. Phys. **71**, 2624 (1979).

[60] M. Kivilompolo, A. Kivimäki, H. Aksela, M. Huttula, S. Aksela and R. F. Fink, J. Chem. Phys. **113**, 662 (2000).

[61] *Vol. Cu*, MVol.B1, 213

[62] V. M. Donnelly, R. F. Karlicek, J.Appl. Phys. **53**, 6399 (1982).

[63] R. F. Karlicek, B. Hammerlund and J. Ginocchio, J. Appl. Phys. **60**, 794 (1986).

[64] Y. Kumagai, K. Takemoto, A. Koukito and H. Seki, J. Crystal Growth **222**, 118 (2001).

[65] T. R. Brumleve, S. A. Mucklejohn and N. W. O'Brien, J. Chem. Thermodyn. **21**, 1193 (1989).

[66] J. Berkowitz and J. L. Dehmer, J. Chem. Phys. **57**, 3194 (1972).

[67] R. D. Johnson III, D. V. Dearden and J. W. Hudgens, J. Chem. Phys. **100**, 3422 (1994).

[68] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectrocopy* (Dover Publications Inc., New York, 1975).

[69] D. V. Dearden, R. D. Johnson III and J. W. Hudgens, J. Chem. Phys. **99**, 7521 (1993).

[70] D. V. Dearden, R. D. Johnson III and J. W. Hudgens, J. Chem. Phys. **97**, 8880 (1992).

[71] J. Lindner and E. Tiemann, J. Mol. Spectrosc. **155**, 234 (1992).

[72] H. M. Fronslie and J. G. Winans, Phys. Rev. **72**, 481 (1947).

[73] U. Wolf and E. Tiemann, Chemical Physics Letters **139**, 191 (1987).

C. Intensitätsanalyse

1 Einführung

Seit der ersten theoretischen Beschreibung durch Herman und Wallis [74], wurden zahlreiche experimentelle [75]-[80] und theoretische [81]-[85] Untersuchungen der Intensitätsanomalie in Rotations-Schwingungsspektren von Molekülen aufgrund der Zentrifugalverzerrung (im folgenden Herman-Wallis Effekt genannt) durchgeführt. Die Analyse des Herman-Wallis Effekts liefert Informationen über die Funktion des Dipolmoments (dipole moment function DMF) eines Moleküls und ist oft die einzige Möglichkeit das Schwingungs-Übergangsmoment eines Moleküls zu bestimmen, dessen Konzentration schwierig abzuschätzen ist [86].

In vorhergehenden Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe [87] [88] wurden die FTIR-Absorptionsspektren von AlH, GaH und InH analysiert um das Verhältnis $\left[\mu_e/\left(d\mu/dr\right)_e r_e\right]$ zu bestimmen. Die Konzentration von jedem Molekül wurde mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen abgeschätzt. Im Fall des GaH wurde eine grosse Abweichung für den Wert von $\left[\mu_e/\left(d\mu/dr\right)_e r_e\right]$ zwischen der Bestimmung aus dem Spektrum und der theoretischen Berechnung festgestellt.

Eine Möglichkeit um die Richtigkeit der Ergebnisse der Herman-Wallis Analyse zu überprüfen ist ein Vergleich mit den Werten einer direkteren Methode wie der MBER (molecular beam electronic resonance) [89] oder der Laser Stark Spektroskopie [90]. Im Fall der genannten Metallhydride waren jedoch Daten dieser Art nicht verfügbar. Während man bei der hier angewendeten Absorptionsspektroskopie die Auswirkung des untersuchten Moleküls auf die Strahlung beobachtet, wird bei der MBER die Auswirkung der Strahlung auf das Molekül selber beobachtet. In der häufigsten Konfiguration eines MBER-Spektrometers durchläuft der Molekülstrahl drei Felder von denen das erste (A-Feld) und das letzte (B-Feld) der Zustandsauswahl dienen und mit Hilfe des dazwischen liegenden C-Feldes die Untersuchung der Molekülübergänge erfolgt. Das A-Feld soll sicherstellen dass sich alle Moleküle bei der Untersuchung in einem definierten Zustand befinden, während das B-Feld dafür sorgt dass nur Moleküle eines definierten Zustandes den Detektor erreichen. Wenn A- und B-Feld gleich groß sind und den gleichen Zustand selektieren spricht man von einer flop-out Konfiguration. Die maximale Anzahl Moleküle erreicht dann den Detektor, wenn die Moleküle zwischen A- und B-Feld ihren Zustand nicht ändern. Findet jedoch im C-Feld ein resonanter Übergang in einen anderen Zustand statt, erreichen diese Moleküle den Detektor nicht da sie vom B-Feld abgelenkt werden. Für A- und B-Feld können elektrostatische Quadrupolfelder verwendet werden mit denen Stark-Übergänge selektiert werden. Das C-Feld ist abhängig von den Übergängen, die untersucht werden sollen. Nach dem Verlassen der Spektrometerkammer werden die Teilchen noch io-

nisiert und detektiert. Die spektroskopische Information wird also durch die Anzahl Moleküle, die den Detektor erreichen erhalten und nicht durch eine Messung der Strahlungsintensität. Die Empfindlichkeit der Methode ist daher unabhängig von der untersuchten Frequenz.

Der Herman-Wallis Effekt wird üblicherweise mit Hilfe der Störungstheorie, unter der Annahme einer doppelt harmonischen Näherung, bestimmt. Die Vernachlässigung der Anharmonizität des Potenzials und von Termen höherer Ordnung der DMF beeinflussen jedoch das Ergebnis. Wenn die Daten der Übergangsintensität mit zwei verschiedenen Methoden, basierend auf Störungsrechnung und Variationsrechnung, analysiert werden, kann dieser Einfluss quantitativ abgeschätzt werden. Dies ist nach unserem derzeitigen Kenntnisstand jedoch noch nicht systematisch diskutiert worden.

Der Gegenstand dieser Untersuchung ist der Vergleich der Ergebnisse einer Herman-Wallis Analyse mit denen von MBER Experimenten um eine systematische Abweichung der Ergebnisse beider Methoden quantitativ abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden zwei zweiatomige Moleküle (LiF und LiCl) ausgewählt, deren Schwingungsabhängigkeit des Dipolmoments bereits über MBER Experimente [91] [92] bestimmt wurde und die für diesen Vergleich geeignet sind. Eine Nachauswertung dieser MBER Daten (durch Störungs- und Variationsrechnungen) ergab verlässliche, genaue Werte der DMF für jedes Molekül. Obwohl Infrarotspektren von LiF [93] [94] und LiCl [95] [96] bereits gemessen und analysiert wurden, wurde der Herman-Wallis Effekt in diesen Spektren noch nicht untersucht. Deshalb wurde von jedem Molekül ein FTIR-Absorptionsspektrum aufgenommen und die Intensitätsverteilung untersucht, um die DMF zu bestimmen. Diese wurde anschließend mit den Ergebnissen der Nachauswertung der MBER-Daten verglichen.

2 Grundlagen

Für die Intensität einer Linie im Absorptionsspektrum gilt allgemein.

$$I_{abs}^{nm} = \rho_{nm} N_m B_{nm} \Delta x h c \nu_{nm} \tag{1}$$

Dies entspricht der Energie, die aus der einfallenden Strahlung in einem Querschnitt von 1 cm^2 absorbiert wurde. Der Term $\rho_{nm} N_m B_{nm}$ repräsentiert dabei die Anzahl der Übergänge, die von der einfallenden Strahlung pro 1 cm^3 und pro Sekunde erzeugt wird.

m	=	Ausgangszustand
n	=	Endzustand
ρ_{nm}	=	Strahlungsdichte der einfallenden Strahlung mit der Wellenzahl ν_{nm}

N_m	=	Anzahl der Teilchen im Ausgangszustand
B_{nm}	=	Einstein-Koeffizient für Absorption
Δx	=	durchstrahlte Schicht
h	=	Planck'sche Konstante
c	=	Lichtgeschwindigkeit
ν_{nm}	=	Übergangsfrequenz in Wellenzahlen

mit $I_0^{nm} = c\rho_{nm}$ Intensität der einfallenden Strahlung erhält man:

$$I_{abs}^{nm} = I_0^{nm} h \nu_{nm} B_{nm} N_m \cdot \Delta x \tag{2}$$

Diese Formel gilt für dünne Schichtdicken und unter der Annahme, dass die Intensität der einfallenden Strahlung im betrachteten Wellenzahlenintervall (Linienbreite des Übergangs) konstant ist.

Der Einstein-Koeffizient B_{nm} beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang zwischen den beiden Zuständen m und n aufgrund der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie stattfindet. Sie ist proportional zum Quadrat des Übergangsmoments R^{nm}.

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \left| R^{nm} \right|^2 \tag{3}$$

Allgemein ist das Übergangsmoment R^{nm} gegeben durch:

$$\begin{aligned} R^{nm} &= \int \psi_n^* \, \mu \, \psi_m \mathrm{d}\tau \\ \mu &= \sum_i q_i r_i \end{aligned} \tag{4}$$

ψ_m, ψ_n	=	Wellenfunktionen der beteiligten Zustände
μ	=	Dipolmomentoperator; q_i und r_i sind Ladung und Ortsvektor aller Partikel eines Moleküls

Bei einem zweiatomigen Molekül muss nur die Ladungsverteilung entlang der Molekülachse berücksichtigt werden. Das Übergangsmoment lässt sich jetzt als Funktion des Abstandes der beiden Atome formulieren.

$$R^{nm} = \int \psi_n^* \, \mu \, \psi_m \mathrm{d}x \tag{5}$$

Wobei $x = (r - r_e)$ die Abweichung des zwischenatomaren Abstandes vom Gleichgewichtszustand darstellt. Das Dipolmoment eines heteronuklearen zweiatomigen Moleküls ist ungleich null und verändert sich mit x. Es lässt sich dann als Taylor-Serie ausdrücken, die um den Gleichgewichtszustand 'e' entwickelt wird.

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}x}\right)_e x + \frac{1}{2!}\left(\frac{\mathrm{d}^2\mu}{\mathrm{d}x^2}\right)_e x^2 + \ldots \tag{6}$$

Die **Gleichung (3)** gilt für Übergänge zwischen nicht entarteten Zuständen. Findet der Übergang zwischen entarteten Zuständen statt muss für das Übergangsmoment über alle Kombinationen der entarteten Unterzustände des Ausgangs- und Endzustands summiert werden, wobei i und k die Nummern der entarteten Unterzustände von End- bzw. Ausgangszustand sind. Für die Absorption muss dann noch durch den Entartungsgrad d_m des Ausgangszustands dividiert werden. Rotationsniveaus eines Moleküls sind in Abwesenheit eines externen Feldes ($2J$+1)-fach entartet, für den Einstein-Koeffizient gilt dann:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2c}\frac{\sum\left|R^{n_i m_k}\right|^2}{d_m} = \frac{8\pi^3}{3h^2c}\frac{\sum\left|R^{n_i m_k}\right|^2}{(2J^m+1)} \tag{7}$$

Im thermischen Gleichgewicht folgen die Besetzungszahlen von Teilchen der Energie E einer Boltzmann-Verteilung. Allerdings kann die thermische Verteilung der Rotationsniveaus nicht einfach durch den Boltzmann-Faktor $e^{-E/kT}$ beschrieben werden. Die Energie E kann dabei nur diskrete Werte (in Abhängigkeit von J) annehmen. Für einen starren Rotator ohne Trägheitsmoment entlang der Molekülachse ist $E = BJ(J+1)hc$. Da jedes Rotationsniveau mit der Rotationsquantenzahl J in Abwesenheit eines externen Feldes ($2J$+1)-fach entartet ist, ist das statistische Gewicht dieses Niveaus ($2J$+1)-mal größer als das eines Niveaus mit $J = 0$. Für die Verteilung der Rotationsniveaus gilt dann:

$$N_J = \frac{N}{Q_r}(2J+1)e^{-BJ(J+1)hc/kT} \tag{8}$$

N_J	=	Anzahl der Moleküle im Rotationsniveau J
N	=	Gesamtzahl der Moleküle
Q_r	=	$\sum_J (2J+1)e^{-BJ(J+1)hc/kT}$ Rotationszustandssumme
B	=	Rotationskonstante des starren Rotators
k	=	Boltzmann-Konstante
T	=	Absolute Temperatur

Für ein reales (nicht starres) Molekül muss $BJ(J+1)$ durch eine Funktion $F(J)$ ersetzt werden bei der die Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstante berücksichtigt wird. Betrachtet man nun statt einem reinen Rotationsübergang einen Rotations-Schwingungsübergang, dann setzt sich die Energie in der Exponentialfunktion aus Schwingungs- und Rotationsanteil zusammen und die Rotationszustandssumme wird durch eine Gesamtzustandssumme für Rotation und Schwingung ersetzt.

$$N_J = \frac{N}{Q_g}(2J+1)e^{-(G(v)+F(J))hc/kT} = \frac{N}{Q_g}(2J+1)e^{-E/kT} \qquad (9)$$

Setzt man die **Gleichungen (7)** und **(9)** in **Gleichung (2)** ein, erhält man für die Intensität einer Absorptionslinie:

$$\begin{aligned} I_{abs}^{nm} &= I_0^{nm} h\nu_{nm} \frac{8\pi^3}{3h^2c} \frac{\sum\left|R^{n_i m_k}\right|^2}{(2J^m+1)} \frac{N}{Q_g}(2J^m+1)e^{-E_m/kT} \\ &= I_0^{nm} \frac{8\pi^3 \nu_{nm} N}{3hcQ_g} \sum\left|R^{n_i m_k}\right|^2 e^{-E_m/kT} \end{aligned} \qquad (10)$$

Wird bei hohen Temperaturen gemessen, darf die Besetzung des oberen Niveaus eines Rotationsschwingungs-Übergangs nicht vernachlässigt werden und die Intensität einer Absorptionslinie muss um die induzierte Emission aus dem oberen Niveau des Übergangs korrigiert werden.

$$I_{abs}^{nm} = I_0^{nm} \frac{8\pi^3 \nu_{nm} N}{3hcQ_g} \sum\left|R^{n_i m_k}\right|^2 (e^{-E_m/kT} - e^{-E_n/kT}) \qquad (11)$$

Das allgemein formulierte Matrixelement des Übergangsdipolmoments lässt sich nach Herman und Wallis [74] für einen Rotations-Schwingungs-Übergang weiter zerlegen:

$$\sum\left|R^{n_i m_k}\right|^2 = S \cdot \left|R^{v''v'}\right|^2 F^{v''v'}(m) \qquad (12)$$

Der Hönl-London Koeffizient S beschreibt dabei die Abhängigkeit der Intensität von der Quantenzahl J unter der Annahme eines starren Rotators. $R^{v''v'}$ ist das Matrixelement des elektrischen Dipolmoments eines nicht rotierenden anharmonischen Oszillators und der Korrekturfaktor $F^{v''v'}(m)$ beschreibt die Wechselwirkung von Rotation und Schwingung und damit den Einfluss der Rotation auf die Intensität.

S	=	Hönl-London Koeffizient
		$J+1$ für $\Delta J = +1$ (R-Zweig)
		J für $\Delta J = -1$ (P-Zweig)
$\left\|R^{v''v'}\right\|^2$	=	konstant für eine Rotations-Schwingungsbande
$F^{v''v'}(m)$	=	Herman-Wallis Faktor

Der Herman-Wallis Faktor kann nun als Störung des Dipolmoments betrachtet werden, das durch die Zentrifugalverzerrung der Rotation verändert wird. Die Größe der Zentrifugalverzerrung hängt von J ab, das Vorzeichen der Störung hängt davon ab ob die Zentrifugalverzerrung bei einem Rotationsschwingungsübergang größer oder kleiner wird. Formuliert man den Herman-Wallis Faktor allgemein als Expansionsreihe in Abhängigkeit von J

$$F(m) = 1 + c_1 \cdot m - c_2 \cdot m^2 + \ldots \qquad (13)$$

mit

m	=	$J+1$	für $\Delta J = +1$ (R-Zweig)
		$-J$	für $\Delta J = -1$ (P-Zweig)

und vernachlässigt die höheren Terme von m so findet man unter bestimmten Randbedingungen (siehe auch *Kap. 4.2.1*) für

$$F(m) = 1 + \alpha \cdot m \qquad (14)$$

mit

$$\alpha = \frac{-4\gamma\mu_e}{\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e}, \; \gamma = \frac{2B_e}{\omega_e}$$

Wobei der Faktor $\gamma = 2B_e / \omega_e$ die Wechselwirkung von Rotation und Schwingung beschreibt und der Herman-Wallis Koeffizient die Auswirkung dieser Wechselwirkung auf die Dipolmomentfunktion $\left[\mu_e / (d\mu/dr)_e r_e\right]$ darstellt.

Fasst man nun die **Gleichungen (11)**, **(12)** und **(14)** zusammen, so erhält man für die Intensität eines Übergangs im Absorptionsspektrum einer Rotationsschwingungsbande die Beziehung:

$$A_{fi} = CS\nu \cdot (1 + \alpha m)(e^{-E''/kT} - e^{-E'/kT}) \qquad (15)$$

mit

C	=	Konstante die u.a. Strahlungsintensität, Gesamtzahl der Moleküle, Gesamtzustandssumme und das Dipolmoment bei Gleichgewichtsabstand enthält
S	=	Hönl-London Koeffizient
ν	=	Übergangsfrequenz
α	=	Herman-Wallis Koeffizient
m	=	$-J$ für den P-Zweig, $J+1$ für den R-Zweig
E'', E'	=	Energie des Ausgangs-, bzw. Endzustandes.
k	=	Boltzmann Konstante
T	=	Absolute Temperatur

3 Experimentelles

Um einen ausreichenden Dampfdruck von LiF und LiCl zu erzeugen wurde eine Messzelle mit einem Röhrenofen verwendet. Der Aufbau entspricht einer Zelle, wie sie in der Arbeitsgruppe zur Untersuchung von InH [88] benutzt wurde.

Die Absorptionszelle war insgesamt 2000 mm lang und bestand aus einem Korundrohr mit einem Außendurchmesser von 120 mm und 600 mm Länge, beide Enden waren mit Metallflanschen versehen. Daran waren Glasendstücke mit Anschlüssen für die Gaszufuhr befestigt. Drei konkave Spiegel mit R = 1000 mm waren konfokal in der Zelle angeordnet und bildeten eine Multireflexionsanordnung nach White [97]. Eine feste Probe des LiF bzw. LiCl wurde in einem Keramikschiffchen in der Mitte des Korundrohrs platziert und mit einer Siliziumcarbid-Heizung um das Korundrohr auf 1200°C (LiF) bzw. 650°C (LiCl) erhitzt. Um den Niederschlag von Feststoff auf den Spiegeln zu verhindern, wurde ein kleiner Fluss von Stickstoff durch die Zelle gepumpt, der Gesamtdruck der Zelle wurde dabei bei 100 Torr gehalten.

Die Infrarotstrahlung eines BOMEM DA3.36 FTIR Spektrometers wurde, mit Hilfe der White-Anordnung der Spiegel, 16-mal durch die Absorptionszelle geführt und auf einen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten, HgCdTe-Detektor (Santa Barbara Inc., Model 9529) fokussiert. Die Spektren wurden unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

	Bereich (cm^{-1})	Scans	Auflösung (cm^{-1})
LiF	550 – 1000	97	0.01
LiCl	580 – 700	134	0.01

Die **Abbildungen 49** und **50** zeigen einen Überblick über die Spektren der beiden Moleküle.

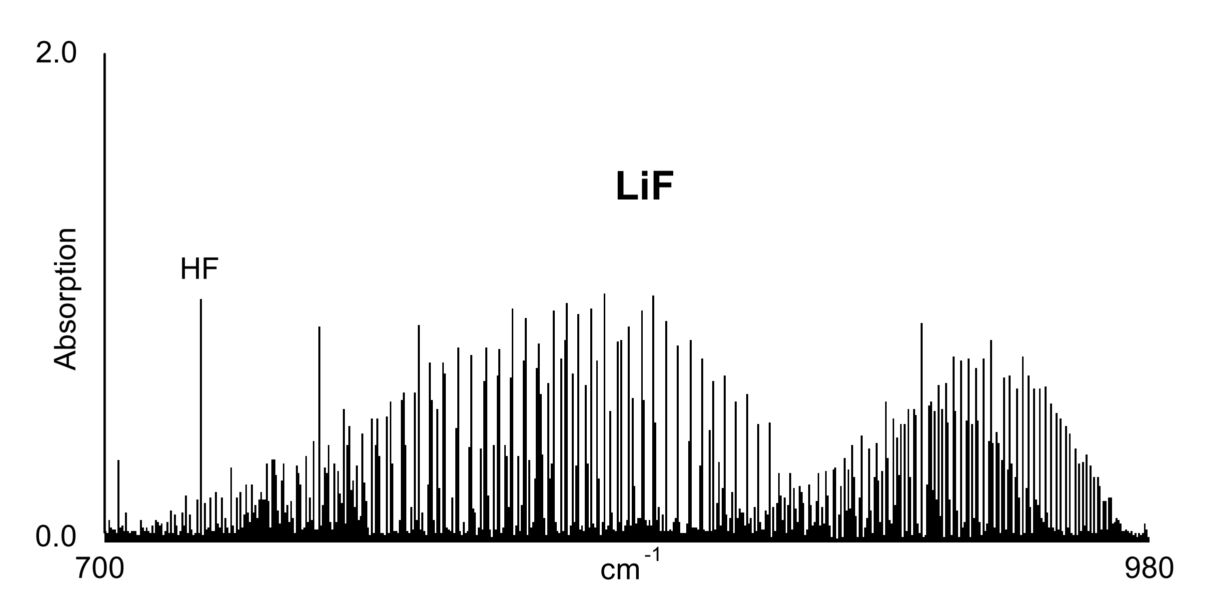


Abbildung 49: Übersichtsspektrum von LiF

Die **Abbildung 49** zeigt das Spektum der Grundschwingung von LiF im Bereich von 700 – 980 cm^{-1}, neben den Übergängen des LiF wurden auch starke Rotationsübergänge des HF beobachtet.

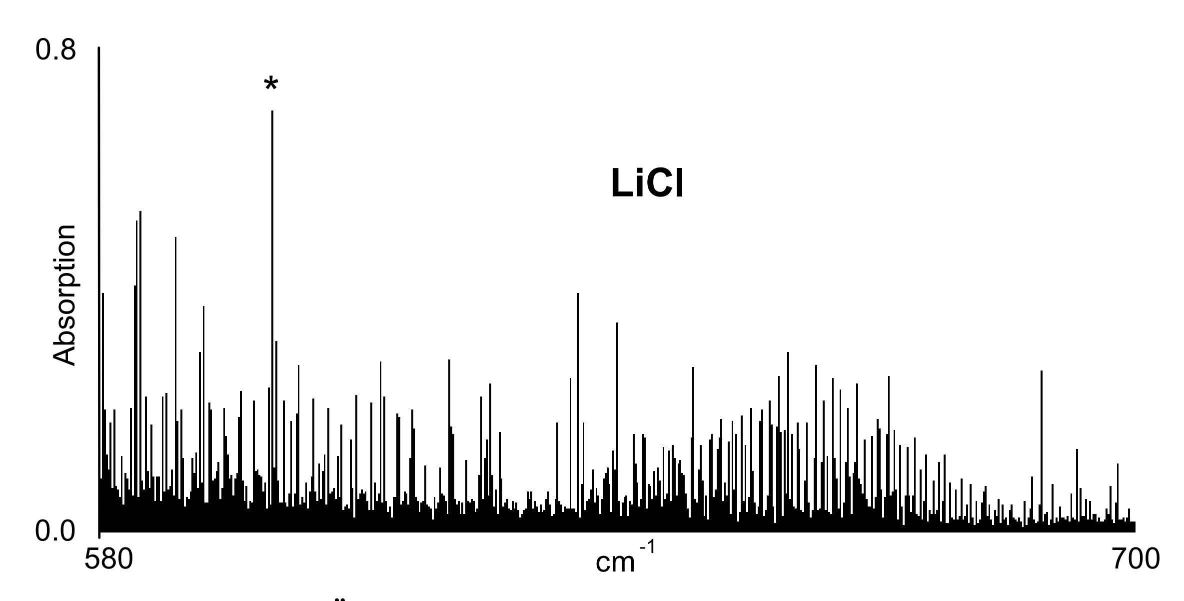


Abbildung 50: Übersichtsspektrum von LiCl

Das Spektrum der Grundschwingung von LiCl im Bereich von 580 – 700 cm^{-1} zeigt **Abbildung 50**. Der mit einem Stern gekennzeichnete starke Übergang bei 600.105 cm^{-1} rührt von einer Verunreinigung her.

In dem Spektrum von LiF kann man deutlich erkennen, dass die Übergänge des *P*-Zweiges deutlich stärker sind als die des *R*-Zweiges, was darauf hindeutet, dass $\left[\mu_e / (d\mu/dr)_e r_e\right] > 0$ ist. Im Fall des LiCl ist eine solche Intensitätsverteilung nicht so offensichtlich. Das legt die Vermutung nahe, dass der Herman-Wallis Effekt beim LiCl kleiner ist als beim LiF. Die Zuordnung der Spektren konnte unter Zuhilfenahme der bereits veröffentlichten Daten [93]-[96] problemlos durchgeführt werden.

4 Auswertung

4.1 Intensitätsmessung

Zur Analyse der Intensitäten wurden nur Rotations-Schwingungs-Übergänge der Hauptisotope ^{7}LiF und ^{7}Li^{35}Cl berücksichtigt, da die Übergänge der anderen Isotopomeren zu schwach waren.

Falls die instrumentelle Linienbreite größer als die der molekularen Linie ist, muss eine solche Gerätefunktion berücksichtigt werden [98], um die Intensität der Linien korrekt abzuschätzen. Im vorliegenden Fall waren die Linienprofile von LiF und LiCl aufgrund des relativ hohen Druckes des Puffergases druckverbreitert. Die molekulare Linienbreite (FWHM = 0.02 cm^{-1}) war daher größer als die des Instruments (FWHM = 0.01 cm^{-1}). Numerische Rechnungen haben gezeigt, dass in diesem Fall die Gerätefunktion vernachlässigt werden kann, aus diesem Grund wurden keine Korrekturen vorgenommen.

Die integrierte Intensität für jeden Rotations-Schwingungs-Übergang von LiF und LiCl wurde durch die Anpassung der beobachteten Linienprofile an Gauss- oder Lorentz-Funktionen erhalten. Obwohl die beobachteten Linienprofile aufgrund der Druckverbreiterung nahezu reine Lorentz-Form hatten, wird die Anpassung an diese Funktion stark durch das Grundrauschen des Spektrums beeinflusst. Da aber nur zuverlässige relative Intensitäten für die Herman-Wallis Analyse benötigt werden, ist für diesen Zweck die Annahme eines gaussförmigen Linienprofils ausreichend. Diese Funktion hat den Vorteil, dass sie gegenüber dem Grundrauschen unempfindlich ist.

Beim LiF wurden sowohl Gauss- als auch Lorentz-Funktionen bei der Anpassung verwendet und die so erhaltene integrierte Intensität zur weiteren Analyse verwendet. Die Ergebnisse wurden verglichen, um zu untersuchen, ob signifikante Unterschiede aufgrund der Wahl der Anpassungsfunktion auftreten.

Das Signal/Rauschen Verhältnis ist im Spektrum von LiCl, besonders im P-Zweig, deutlich schlechter als im Spektrum von LiF. Dies liegt an der abnehmenden Empfindlichkeit des Detektors, der in diesem Bereich an die Grenze seines Messbereichs stösst. Deshalb wurde in diesem Fall nur die Gauss-Funktion zu Bestimmung der Intensitäten angewendet.

4.2 Herman-Wallis Analyse

Um die relative Intensität von jedem Übergang von LiF und LiCl zu bestimmen wurde bei der Anpassung von zwei verschiedenen Ansätzen ausgegangen.

4.2.1 Störungstheorie

Die Linienintensität A_{fi} wurde an die Formel

$$A_{fi} = CS\nu(1+\alpha m)(e^{-E''/kT} - e^{-E'/kT}) \qquad (13)$$

angepasst.

C	=	Skalierungsparameter
k	=	Boltzmann Konstante
T	=	Rotationstemperatur
α	=	Herman-Wallis Koeffizient
S	=	Hönl-London Koeffizient
ν	=	Übergangsfrequenz
m	=	$-J$ für den P-Zweig, $J+1$ für den R-Zweig
E'', E'	=	Energie des Ausgangs-, bzw. Endzustandes.

C, α und T wurden bei der Annährung, über die Methode der kleinsten Quadrate, als unabhängige Fittingparameter behandelt und das erhaltene α wurde verwendet um über die Beziehung

$$\alpha = \frac{-4\gamma\mu_e}{\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e}, \quad \gamma = \frac{2B_e}{\omega_e}$$

$\left[\mu_e / (d\mu/dr)_e r_e\right]$ zu bestimmen. Diese Formel erhält man durch eine Störungsrechnung unter der Annahme einer zweifach harmonischen Näherung, d.h. ein harmonisches Potential des Moleküls und $\mu \approx \mu_e + (d\mu/dr)_e(r - r_e)$. Korrekturterme von α höherer Ordnung, die bezüglich γ quadratisch oder höher sind, wurden in der Analyse vernachlässigt. Das Ergebnis der Analyse zeigt **Tabelle 8**. Wie erwartet ist im Fall des LiF der Unterschied aufgrund der verschiedenen Funktionen der Linienform, an die angepasst wurde, vernachlässigbar.

Tabelle 8: Ergebnisse der Herman-Wallis Analyse für LiF und LiCl aufgrund der Störungstheorie[a)]

	LiF (1-0)[b)]		LiCl (1-0)[b)]
Anpassungsfunktion	Gauss[c)]	Lorentz[d)]	Gauss[c)]
C (cm^{-1})	$5.543(91)\times10^{-6}$	$7.41(16)\times10^{-6}$	$7.91(26)\times10^{-7}$
α	$-1.233(43)\times10^{-2}$	$-1.287(57)\times10^{-2}$	$-6.76(86)\times10^{-3}$
T (K)	1418(33)	1397(40)	825(37)
$\left[\mu_e/(d\mu/dr)_e r_e\right]$	1.043(36)	1.089(48)	0.769(98)

a) Die Nummern in Klammern sind die einfache Standardabweichung der Anpassung.
b) Nur 1-0 Übergänge wurden bei der Anpassung verwendet.
c) Die Gauss Funktion wurde zur Intensitätsbestimmung verwendet.
d) Die Lorentz Funktion wurde zur Intensitätsbestimmung verwendet.

4.2.2 Variationsrechnung

Obwohl es theoretische Betrachtungen des Herman-Wallis Effekts gibt die über die zweifach harmonische Näherung [74] [81] [82] hinausgehen, basieren alle auf der Störungstheorie. In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Variationsrechung durchgeführt um die Anharmonizität sowohl der Potential- als auch der Dipolmoment-Funktion zu berücksichtigen.

Unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer Näherung ergibt sich für den Hamilton Operator eines zweiatomigen Moleküls ($^1\Sigma^+$)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \qquad (14)$$

μ = reduzierte Masse.

Die Potentialfunktion V(r) und der Zentrifugalterm wurden mit dem Dunham-Parameter $\xi = (r - r_e)/r_e$ bis zur achten bzw. zehnten Ordnung erweitert und die Matrize für den Hamiltonoperator ist mit der Hermite-Gauss'schen Basis konstruiert und numerisch diagonalisiert worden, um die Energie der Rotations-Schwingungs-Niveaus zu bestimmen.

Die Dimension der Matrize wurde zwischen 8 und 50 variiert, um die Abhängigkeit der Energie von der Dimension zu bestimmen. Außerdem wurde die Energie zum Vergleich durch die numerische Integration von **Gleichung (14)**, unter Verwendung der Numerov-Cooley Methode [99], berechnet.

Die Moleküldaten B_e, ω_e und a_n (Dunham Potential Koeffizienten [100]) die dazu benötigt werden, wurden der Literatur [93], [96] entnommen. Die Dipolmoment-Funktion wurde mit den Dunham Parameter(n) ebenfalls bis zur zweiten Ordnung

expandiert. Für die Berechnung des Übergangsdipolmoments ergibt sich unter Verwendung von Expansionskoeffizienten für die Rotations-Schwingungs-Zustände damit:

$$\begin{aligned}\mu_{v'J'v''J''} &= \mu_e \sum_{k=0}^{N} C_k^{v'J'} C_k^{v''J''} r \\ &+ \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e \gamma^{1/2} \sum_{k1=0}^{N}\sum_{k2=0}^{N} C_{k1}^{v'J'} C_{k2}^{v''J''} \langle k1|\chi|k2\rangle \\ &+ \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_e r_e^2 \gamma \sum_{k1=0}^{N}\sum_{k2=0}^{N} C_{k1}^{v'J'} C_{k2}^{v''J''} \langle k1|\chi|k2\rangle \end{aligned} \tag{15}$$

mit

C_k^{vJ} = Expansionskoeffizient des Rotations-Schwingungs-Zustands $|vJ\rangle$ der Basisfunktion $|k\rangle$

$|k\rangle$ = Hermite-Gauss Funktion k -ter Ordnung

$\chi = \gamma^{1/2}\xi$ und $\gamma = \dfrac{2B_e}{\omega_e}$.

Der zweite Term der rechten Seite von **Gleichung (15)** ergibt den dominanten Beitrag zum Übergangsmoment eines Rotations-Schwingungs-Übergangs der Fundamentalbande ($v' = v''+1$). Dagegen trägt der erste Term, der proportional zu μ_e ist, aufgrund von Intensitätsübertragung vom permanenten Dipolmoment nur wenig zum Rotations-Schwingungs-Übergangsmoment bei. Diese Gleichung beschreibt den Herman-Wallis Effekt.

Da im Experiment nur die relative Intensität für jeden Übergang bestimmt werden konnte, lassen sich μ_e, $(d\mu/dr)_e$ und $(d^2\mu/dr^2)_e$ nicht unabhängig bestimmen. Dagegen lassen sich dimensionslose Quotienten dieser Größen, wie z.B. $1/\mu_e(d\mu/dr)_e r_e$ als Parameter für die Anpassung verwenden.

Die Linienintensität A_{fi} wurde dann an die Formel

$$A_{fi} = C' S \nu \left(\frac{\mu_{v'J'v''J''}}{\mu_e}\right)^2 \left(e^{-E''/kT} - e^{-E'/kT}\right) \tag{16}$$

angepasst, wobei hier der Skalierungsparameter C' eine andere physikalische Bedeutung besitzt als C aus **Gleichung (13)**,

$$\begin{aligned}\frac{\mu_{v'J'v''J''}}{\mu_e} &= \sum_{k=0}^{N} C_k^{v'J'} C_k^{v''J''} \\ &+ \frac{1}{\mu_e}\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e \gamma^{1/2} \sum_{k1=0}^{N}\sum_{k2=0}^{N} C_{k1}^{v'J'} C_{k2}^{v''J''} \langle k1|\chi|k2\rangle \\ &+ \frac{1}{2\mu_e}\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e^2 \gamma \sum_{k1=0}^{N}\sum_{k2=0}^{N} C_{k1}^{v'J'} C_{k2}^{v''J''} \langle k1|\chi^2|k2\rangle. \end{aligned} \tag{17}$$

Die Bedeutung der anderen Parameter ist die gleiche wie in **Gleichung (13)**. Bei der Methode der kleinsten Quadrate wurden C', T, $(1/\mu_e)(d\mu/dr)_e r_e$, und $(1/\mu_e)(d^2\mu/dr^2)_e r_e$ als Anpassungsparameter verwendet. Da die Rechnung zeigte, dass von den Expansionstermen der DMF aus den bestehenden Daten nur der erste Term $(1/\mu_e)(d\mu/dr)_e r_e$ bestimmt werden konnte, wurde der zweite Term $(1/\mu_e)(d^2\mu/dr^2)_e r_e$ bei Null festgehalten. Die Ergebnisse der Analyse sind in **Tabelle 9** dargestellt. Wie bei der Störungsrechnung zeigt sich, dass der Wert der Dipolmoment-Funktion unabhängig von der Wahl der Anpassungsfunktion für die Linienprofile ist.

Tabelle 9: **Ergebnisse der Herman-Wallis Analyse für LiF und LiCl basierend auf einer Variationsrechnung der Intensitätsdaten[a)]**

	LiF (1-0)[b)]		LiCl (1-0)[c)]
Anpassungsfunktion	Gauss[d)]	Lorentz[e)]	Gauss[d)]
C' (cm^{-1})	4.34(27)×10^{-3}	6.26(49)×10^{-3}	3.7(11)×10^{-4}
$(1/\mu_e)(d^2\mu/dr^2)_e r_e$	0.932(28)	0.900(34)	1.34(19)
T (K)	1300(15)	1292(19)	878(45)

a) Die Nummern in Klammern sind die einfache Standardabweichung der Anpassung.
b) Übergänge im 1-0, 2-1 und 3-2 Band wurden bei der Anpassung verwendet.
c) Nur 1-0 Übergänge wurden bei der Anpassung verwendet.
d) Die Gauss Funktion wurde zur Intensitätsbestimmung verwendet.
e) Die Lorentz Funktion wurde zur Intensitätsbestimmung verwendet.

4.3 Nachauswertung der MBER Daten

Für das ^{7}LiF werden schwingungsabhängige Dipolmomente bis zu v = 5 berichtet [91], wohingegen beim LiCl Daten nur für das Isotopomer ^{6}Li^{35}Cl bis v = 2 [92] verfügbar ist. Deshalb wurde für die Nachauswertung der MBER Daten des LiCl der Isotopeneffekt für das permanente Dipolmoment vernachlässigt. Da das schwingungsabhängige Dipolmoment das man aus dem MBER Experiment erhält ein Diagonalelement der Matrix der Dipolmoment-Funktion ist, d.h. $\mu_{vJ} = \langle v,J|\mu(r)|v,J\rangle$, ist eine Störungsrechnung oder eine Variationsrechnung nötig, um die DMF aus den Werten von μ_{vJ} zu bestimmen.

4.3.1 Störungsrechnung

Verwendet man eine einfache Störung erster Ordnung, dann wird die Schwingungsabhängigkeit des Dipolmoments wie folgt ausgedrückt:

$$\mu_{VJ} = \mu_0 + \mu_1(v + \frac{1}{2}) + \cdots \qquad (18)$$

mit

$$\mu_0 = \mu_e$$

$$\mu_1 = \frac{\gamma}{2}\left[-3a_1\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e + \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_e r_e^{\,2}\right].$$

Wenn der Term der zweiten Ableitung vernachlässigt werden kann, dann kann $(d\mu/dr)_e$ aus μ_1 bestimmt werden. Im vorliegenden Fall wurde dieser Term vernachlässigt, weil die anschließende Variationsrechnung zeigte, dass die zweite Ableitung nicht mit ausreichender statistischer Bedeutung bestimmt werden konnte.

4.3.2 Variationsrechnung

Die Schwingungsabhängigkeit des Dipolmoments kann aus den Expansionskoeffizienten der Rotations-Schwingungs-Zustände einfach berechnet werden, indem in **Gleichung (15)** die Quantenzahlen $v' = v'' = v$ und $J' = J'' = J$ festgehalten werden. μ_e, $(d\mu/dr)_e$ und $(d^2\mu/dr^2)_e$ wurden bei der Annäherung der kleinsten Quadrate als voneinander unabhängige Parameter behandelt, um die beobachteten Dipolmomente von LiF und LiCl zu reproduzieren. Die Anpassung hat gezeigt, dass der Term der zweiten Ableitung nicht mit ausreichender statistischer Bedeutung bestimmt werden konnte. Deshalb wurde er auf Null gesetzt und festgehalten und die DMF nach dem Term der ersten Ableitung abgebrochen.

Die Ergebnisse der Analyse der MBER Daten zeigt die **Tabelle 10**. In beiden Fällen, der Störungs- und der Variationsrechnung, wurden im wesentlichen dieselben Ergebnisse erhalten.

Tabelle 10: Dipolmoment-Funktionen aus der Nachauswertung von MBER Daten von LiF und LiCl[a)]

	LiF (v = 0-5)[b)]		LiCl (v = 0-2)[c)]	
Ansatz	Störung[d)]	Variation[e)]	Störung[d)]	Variation[e)]
μ_e (D)	6.2854(12)	6.2837(24)	7.0853(24)	7.08495(20)
$(d^2\mu/dr^2)_e r_e$ (D)	6.81(10)	6.878(57)	8.934(41)	8.987(12)

a) Die Nummern in Klammern sind die einfache Standardabweichung der Anpassung.
b) Die permanenten Dipolmomente für v = 0-5 wurden bei der Anpassung verwendet.
c) Die permanenten Dipolmomente für v = 0-2 wurden bei der Anpassung verwendet.
d) Ergebnis erhalten aus der Störungsrechnung.
e) Ergebnis erhalten aus der Variationsrechnung.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Resultate von Herman-Wallis Analyse und Nachauswertung der MBER Daten für LiF und LiCl sind einander in **Tabelle 11** gegenübergestellt. Die Resultate der Herman-Wallis Analyse, die auf der Anpassung der Linien an ein Lorentz-Profil basieren, wurden in der Gegenüberstellung weggelassen.

Tabelle 11: Vergleich des Quotienten von permanentem Dipolmoment zu erster Ableitung [$\mu_e/(d\mu/dr)_e r_e$] aus Intensitätsanalyse und Nachauswertung der MBER Experimente[a)]

	LiF		LiCl	
Ansatz	Störung[b)]	Variation[c)]	Störung[b)]	Variation[c)]
$\frac{\mu_e}{\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e}$ (FTIR)	1.043(26)	1.073(32)	0.769(98)	0.75(11)
$\frac{\mu_e}{\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e}$ (MBER)	0.922(14)	0.9136(79)	0.7318(35)	0.7883(11)

a) Die Nummern in Klammern sind die einfache Standardabweichung der Anpassung. Für LiF sind nur die Ergebnisse der Anpassung an das Gauss-Profil dargestellt.
b) Ergebnis erhalten aus der Störungsrechnung.
c) Ergebnis erhalten aus der Variationsrechnung.

Diese Gegenüberstellung zeigt folgende Ergebnisse:

Herman-Wallis Analyse

Bei beiden Molekülen, LiF und LiCl, liefern Störungsrechnung und Variationsrechnung keine signifikanten Unterschiede bei der Intensitätsanalyse. Dies legt den Schluss nahe, dass der wesentliche Beitrag des Herman-Wallis Effekts bei beiden Molekülen durch eine doppelt harmonische Näherung beschrieben werden kann und die höheren Terme der DMF vernachlässigt werden können.

Das steht im Gegensatz zu der Situation bei den Metallhydriden, speziell dem AlH [87] [88], wo der Beitrag der Anharmonizität des Potential nicht vernachlässigt werden kann. Die Auswirkung der Anharmonizität kann über die folgende Formel abgeschätzt werden

$$\alpha = -\frac{4\gamma\mu_e}{\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e r_e} + \frac{\gamma^2}{2}\left(13a_1 + 3\right). \qquad (19)$$

Im Fall der Metallhydride, bei denen μ_e sehr klein ist (AlH: 0.1 D) und γ aufgrund der reduzierten Masse relativ groß ist, ergibt der zweite Term einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zum Herman-Wallis Koeffizienten α. Auf der anderen Seite ist bei LiF und LiCl μ_e groß (>6 D) und γ klein, so dass der zweite Term vernachlässigt werden kann.

Bei der Variationsrechnung wurde der Term der zweiten Ableitung $\left(d^2\mu/dr^2\right)_e$ der DMF in die Anpassung miteinbezogen, konnte jedoch nicht bestimmt werden. Dies liegt an der Tatsache, dass der Beitrag dieses Terms von höherer Ordnung in γ ist (tatsächlich von der Ordnung γ^2) und der Wert von $\left(d^2\mu/dr^2\right)_e$ selber klein ist.

Nachauswertung der MBER Daten

Bei der Nachauswertung der MBER Daten von beiden Molekülen ergaben Störungs- und Variationsrechnung im wesentlichen dieselben Ergebnisse.

Das bedeutet, dass die Dunham-Koeffizienten höherer Ordnung a_n (n > 1) und die Terme höherer Ableitung der DMF bis zu v = 5 zu den permanenten Dipolmomenten der Moleküle einen vernachlässigbaren Beitrag liefern.

Vergleich

Die Verhältnisse $\left[\mu_e/\left(d\mu/dr\right)_e r_e\right]$ der DMF aus der Herman-Wallis Analyse und der Nachauswertung der MBER Daten stimmen für das LiF innerhalb eines relativen Fehlers von 17% und für das LiCl von 10% überein. Das zeigt, dass die Herman-Wallis Analyse relativ zuverlässige DMF's dieser Moleküle ergibt.

Obwohl verschiedene Quellen für systematische Fehler, wie der Instrumentenfehler in der Intensitätsmessung, die Wahl der Anpassungsfunktion für das Linienprofil und die Methode der Auswertung (Störungs- bzw. Variationsrechnung) berücksichtigt wurden, bleibt trotzdem eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus der Herman-Wallis Analyse und den MBER Daten. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen der DMF aus MBER Experimenten und der Intensitätsanalyse könnte eine inhomogene Temperatur- und Konzentrationsverteilung der Moleküle in der Messzelle sein. Eine quantitative Abschätzung über die Größe solcher Effekte lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht machen.

6 Literaturverzeichnis

[74] R. Herman and R. F. Wallis, J. Chem. Phys. **23**, 637 (1955).

[75] C. Yamada and E. Hirota, J. Chem. Phys. **88**, 6702 (1988).

[76] A. G. Maki and W. B. Olson, J. Chem. Phys. **90**, 6887 (1988).

[77] [4] D. D. Nelson, Jr., A. Schiffman, D. J. Nesbitt and D. J. Yaron, J. Chem. Phys. **90**, 5443 (1989).

[78] C. Chackerian, Jr., G. Guelachvili, A. Lopez-Pineiro and R. H. Tipping, J. Chem. Phys., **90**, 641 (1989).

[79] A. Benidar, R. Farrenq, G. Guelachvili, C. Chackerian, Jr., J. Mol. Spectrosc. **147**, 383 (1991).

[80] I. Morino, K. Matsumura and K. Kawaguchi, J. Mol. Spectrosc., **174**, 123 (1995).

[81] R. A. Toth, R. H. Hunt and K. Plyler, J. Mol. Spectrosc. **23**, 74 (1969).

[82] R. H. Tipping and R. M. Herman, J. Mol. Spectrosc. **36**, 404 (1970).

[83] H. M. Hanson and H. N. Nielsen, J. Mol. Spectrosc. **4**, 468 (1960).

[84] N. Legay-Sommaire and F. Legay, J. Mol. Specrosc. **8**, 1 (1962).

[85] J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. **125**, 428 (1987).

[86] T. Nakanaga, F. Ito and H. Takeo, J. Mol. Spectrosc. **165**, 88 (1994).

[87] F. Ito, T. Nakanaga, H. Takeo and H. Jones, J. Mol. Spectrosc. **164**, 379 (1994).

[88] F. Ito, T. Nakanaga, H. Takeo, K. Essig and H. Jones, J. Mol. Spectrosc. **169**, 421 (1995).

[89] Y. D. Juang, M. A. Walsh, A. K. Lewin and T. R. Dyke, J.Chem.Phys. **97**, 832 (1992).

[90] G. Duxbury, Int.Rev.Phys.Chem. **4**, 237- (1985).

[91] R. P. Mariella Jr., D. R. Herschbach and W. Klemperer, J. Chem. Phys. **58**, 3785 (1973).

[92] A. J. Hebert, F. J. Lovas, C. A. Melendres, C. D. Hollowell, T. L. Story, Jr., and K. Street, Jr., J. Chem. Phys. **48**, 2824 (1968).

[93] A. G. Maki, J. Mol. Spectrosc. **102**, 361 (1983).

[94] H. G. Hedderich, C. I. Frum, R. Engleman, Jr., and P. F. Bernath, Can. J. Chem. **69**, 1659 (1991).

[95] H. Jones and J. Lindenmayer, Chem. Phys. Lett. **135**, 189 (1987).

[96] G. A. Thompson, A. G. Maki, WM. B. Olson and A. Weber, J. Mol. Spectrosc. **124**, 130 (1987).

[97] J. U. White, J. Opt. Soc. America **32**, 285 (1942).

[98] S. S. Penner, *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities* (Addison-Wesley, 1959).

[99] J. W. Cooley, Math. Comp. **15**, 363 (1961).

[100] J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 (1932).

D. Zusammenfassung

Für die Untersuchungen der Hochtemperaturmoleküle wurde eigens eine Molekülstrahlapparatur aufgebaut, welche die nötige Flexibilität für die unterschiedlichen Darstellungsmethoden der Moleküle bietet. Unter den verschiedenen Düsen, die von mir zur Probenerzeugung entwickelt wurden, ist besonders die gepulste heiße Düse mit Kühlung hervorzuheben. Mit ihr steht nun eine gepulste Probenquelle zur Erzeugung eines Molekularstrahls von Hochtemperaturmolekülen zur Verfügung, die bis zu einer Temperatur von 760 °C betrieben werden kann. Druckeigenschaften, Wiederholrate und Abmessungen liegen im Bereich kommerziell erhältlicher Niedertemperaturdüsen und ermöglichen somit den Betrieb in bereits vorhandenen Molekülstrahlapparaturen. Eine Vielzahl von Hochtemperatursubstanzen wird durch diese Düse erst für die Untersuchung in gepulsten Experimenten zugänglich gemacht. Durch die erstmalige Kombination von einem Excimer und einem Nd:YAG-gepumpten Lasersystem konnte der zur Verfügung stehende Frequenzbereich für 2C-REMPI Experimente beträchtlich erweitert werden. Durch die Kombination von unabhängig angesteuerten Lasersystemen und einer eigens entwickelten Triggerschaltung konnte erstmals in der Abteilung Chemische Physik die Pump-Probe Technik für Zweifarben REMPI-Experimente eingesetzt werden. Neben der Massenselektitvität und der Frequenzinformation kann nun auch die Zeit als dritte Kenngröße untersucht werden.

Es wurden im wesentlichen zwei Kategorien von Hochtemperaturmolekülen, kurzlebige Metallhydride und hochschmelzende Substanzen, untersucht. Die Versuche an den Metallhydriden haben gezeigt, dass die Schwierigkeiten, Darstellung und REMPI-Experiment zu kombinieren, die Möglichkeiten der bestehenden Apparatur übersteigen. Bei den hochschmelzenden Substanzen wurden jedoch aufgrund der gepulsten heißen Düse mit Kühlung einige neue Ergebnisse gewonnen. So konnten erstmals MPI-Massenspektren von CuCl und vom LiCl-Dimer aufgenommen werden. Es war erstmals möglich MPI-Massenspektren des Schwefeldampfes aufzuzeichnen. Es wurde zwar S, S_2, S_4 und S_8 beobachtet, allerdings konnte die Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei diesem Experiment nicht reproduziert werden. Die Massenspektren aller hier erwähnter Substanzen waren stark fragmentiert. Für genauere Untersuchungen sind jedoch größere Modifikationen an der Molekülstrahlapparatur nötig, um die Standzeiten der Experimente zu verlängern. Auch das Massenspektrum des InCl zeigte sich stark fragmentiert. Durch den Einsatz der 2C-REMPI Pump-Probe Technik konnte nachgewiesen werden, dass die Fragmentierung, durch einen 1-Photonen Prozess induziert, aus den elektronischen Niveaus A, F und G des InCl erfolgt und als Fragmentierungsprodukt das Indiumatom in seinem ersten angeregten Zustand 5p $^2P^0_{3/2}$ entsteht.

Gerade die Untersuchungen an den hochschmelzenden Substanzen haben gezeigt, dass diese stabilen Substanzen bei einer Mehrphotonenionisierung einem starken

Zerfall unterliegen. Es konnte gezeigt werden, dass die eingesetzte Zweifarben REMPI TOF-MS Pump-Probe Technik in Verbindung mit der entwickelten Düse eine geeignete Methode ist, um solche, im Fall von InCl für die Halbleiterfertigung interessante, Zerfallsprozesse zu untersuchen. Um die Aussagekraft der Experimente zu erhöhen muss aber die zeitliche Auflösung des Pump-Probe Schrittes verbessert werden.

Im Rahmen meines Forschungsaufenthaltes am National Institute for Advanced and Interdisciplinary Research wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Fumiyuki Ito die Spektren der Grundschwingung von Lithiumfluorid und -chlorid aufgenommen und anhand einer Intensitätsanalyse der Übergänge die Dipolmomentfunktionen der Moleküle bestimmt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die DMF dieser Moleküle gut durch eine zweifach harmonische Näherung des Herman-Wallis Effekts beschreiben lässt. Der Vergleich mit den MBER Daten zeigt, dass diese Analyse relativ zuverlässige Dipolmomentfunktionen liefert. Es handelt sich hierbei um die erste systematische Untersuchung über die Aussagekraft von, aus der Intensitätsanalyse gewonnenen, Dipolmomentfunktionen.

E. Summary

A molecular beam apparatus was developed for the investigation of high temperature molecules. This offers the flexibility needed for the different preparative schemes required. Among the various nozzles developed for sample preparation, the pulsed heated nozzle with cooling stands out. This nozzle provides a pulsed sample source for a supersonic molecular beam of high temperature molecules, which can be operated up to 760 °C. The pressure properties, repetition rate and dimensions are comparable to commercially available low temperature nozzles, therefore the operation in existing molecular beam apparatus is possible. This nozzle makes a number of high temperature substances accessible for the first time to investigation by pulsed experiments. The available frequency range for 2C-REMPI experiments is expanded considerably by the first combination of a Excimer and Nd:YAG pumped laser system. This combination of independently controlled laser systems together with the trigger circuits developed for this purpose, have enabled the application of the pump-probe technique for two-colour REMPI experiments in the department Chemische Physik for the first time. In addition to the mass selectivity and the frequency information, a third characteristic value, life time, can also be investigated.

Essentially two categories of high temperature molecules were investigated, short living metal hydrides and substances with a high melting point. The experiments with the metal hydrides revealed the difficulty, of combining synthesis with the REMPI experiment, in the existing apparatus. By use of the pulsed heated nozzle with cooling, some new results were achieved on the substances with high melting points. For the first time MPI mass spectra of CuCl and of the LiCl dimer were recorded. It was possible for the first time to record MPI mass spectra of sulphur vapour. Although S, S_2, S_4 and S_8 were present in the spectra, the natural composition of sulphur vapour cannot be reproduced with this experiment. The mass spectra of all substances mentioned were highly fragmented. But for a more detailed investigation, major changes in the molecular beam vacuum chamber will be necessary to increase the experimental measuring time. The mass spectra of InCl were also highly fragmented. By application of the 2C-REMPI pump-probe technique it could be shown, that the observed fragmentation originates from the electronic states A, F and G of InCl and is induced by a single photon absorption. As a product of this fragmentation atomic Indium in its first excited electronic state 5p $^2P^0_{3/2}$ was identified.

The investigations on high melting substances showed, that these stable compounds are strongly dissociated when excited by multi photon processes. It can be showed, that the two-colour REMPI TOF-MS pump-probe technique used, in combination with the developed high temperature nozzle, is a suitable method to investigate such decay processes, which, in the case of InCl, are interesting for the

manufacturing of semiconductors. To enhance the significance of this experiments, the resolution in the time domain of the pump-probe step has to be improved.

During my scientific stay at the National Institute for Advanced and Interdisciplinary Research the spectra of the fundamental band of Lithiumfluoride and -chloride were recorded and the dipole moment functions of the molecules were determined though intensity analysis of the transitions in co-operation with Dr. Fumiyuki Ito. The examination showed, that the DMF of these molecules can be described with a double-harmonic approximation of the Herman-Wallis effect. The comparison with MBER data demonstrates that relative reliable DMF's can be obtained by this analysis. This is the first systematic investigation concerning the meaning of dipole moment functions obtained by intensity analysis.

Anhang A Auswahlregeln für Multiphotonenübergänge

Aus: Ashfold, M. N. R. in Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination, ed. Field R. W., Hirota E., Maier J. P., Tsuchiya S., IUPAC, Blackwell Science (1998)

TABLE 5.1. Allowed changes in some of the more important quantum numbers and symmetry descriptions for atoms and molecules undergoing one-colour multiphoton transitions involving one (k=1), two (k=0 and 2) and three (k=1 and 3) photons.

quantum number / property of interest	rank of transition tensor k			
	0	1	2	3
(a) *atoms*				
orbital angular momentum, ℓ of electron being excited	$\Delta\ell=0$	$\Delta\ell=\pm1$	$\Delta\ell=0,\pm2$ (but s $\not\leftrightarrow$ s)	$\Delta\ell=\pm1,\pm3$ (but s $\not\leftrightarrow$ p)
(b) *linear molecules [case (a)/(b)]*:				
axial projection of electronic orbital angular momentum, Λ	$\Delta\Lambda=0$	$\Delta\Lambda=0,\pm1$	$\Delta\Lambda=0,\pm1,\pm2$	$\Delta\Lambda=0,\cdots,\pm3$
linear molecules [case (c)]:				
axial projection of total electronic angular momentum, Ω	$\Delta\Omega=0$	$\Delta\Omega=0,\pm1$	$\Delta\Omega=0,\pm1,\pm2$	$\Delta\Omega=0,\cdots,\pm3$
(c) *centrosymmetric molecules*:				
inversion symmetry, u/g	u$\leftrightarrow$u g$\leftrightarrow$g	u$\leftrightarrow$g	u$\leftrightarrow$u g$\leftrightarrow$g	u$\leftrightarrow$g
(d) *atoms and molecules*:				
total angular momentum, J	$\Delta J=0$	$\Delta J=0,\pm1$ (but $J=0\not\leftrightarrow J=0$)	$\Delta J=0,\pm1,\pm2$ (but $J=0\not\leftrightarrow J=0,1$)	$\Delta J=0,\cdots,\pm3$ (but $J=0\not\leftrightarrow J=0,1,2$; and $J=1\not\leftrightarrow J=1$)
total parity, +/-	$+\leftrightarrow+$ $-\leftrightarrow-$	$+\leftrightarrow-$	$+\leftrightarrow+$ $-\leftrightarrow-$	$+\leftrightarrow-$
electron spin, S	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$

Anhang B Ionisierungspotentiale

Die ersten Ionisierungspotentiale einiger Atome.

Aus: Moore, Ch. E., Atomic Energy Levels Volume I+II, NSRDS, National Bureau of Standards (1971)

Element	Symbol	Ionisierungspotential
Wasserstoff	H	109650.5 cm^{-1}
Lithium	Li	43473.0 cm^{-1}
Aluminium	Al	48264.0 cm^{-1}
Schwefel	S	83534.4 cm^{-1}
Chlor	Cl	104932.2 cm^{-1}
Eisen	Fe	63685.2 cm^{-1}
Kupfer	Cu	62289.9 cm^{-1}
Zink	Zn	75743.1 cm^{-1}
Cadmium	Cd	72516.9 cm^{-1}
Indium	In	46658.9 cm^{-1}
Barium	Ba	42021.3 cm^{-1}

Anhang C Dampfdruck einiger Elemente

Aus: The Characterization of High-Temperature Vapors, ed. John L. Margrave, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967

Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements, ed. Richard E. Honig & Dean A. Kramer, RCA Review 30, 1969, Seiten 285-305

Temperaturen (°C) für Dampfdruck (Torr)

Element	Symbol	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
Lithium	Li	235	268	306	350	404	467	537	627	747
Aluminium	Al	685	742	812	887	972	1082	1217	1367	1557
Schwefel	S	-10	3	17	37	55	80	109	147	189
Eisen	Fe	892	957	1032	1127	1227	1342	1477	1647	1857
Kupfer	Cu	722	787	852	937	1027	1132	1257	1417	1617
Zink	Zn	123	147	177	209	247	292	344	408	487
Cadmium	Cd	74	95	119	146	177	217	265	320	392
Indium	In	488	539	597	664	742	837	947	1082	1247
Barium	Ba	272	310	354	402	462	527	610	711	852

Anhang D Spektren von ^{115}In 5p $^2P^0_{3/2}$

Die Spektren der Zweifarben Pump-Probe Experimente. Die Spektren zeigen jeweils einen Scan über die Ionisierungsgrenze des ^{115}In das durch laserinduzierten Zerfall aus gasförmigem InCl hergestellt wird. Der Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser Der excimer-gepumpte Farbstofflaser diente als Probelaser. Bei den charakteristischen Signalen unterhalb der Ionisierungsgrenze handelt es sich um [2+1]-REMPI Signale von Übergängen des ^{115}In 5p $^2P^0_{3/2}$ in hochangeregte Zustände des Indiums.

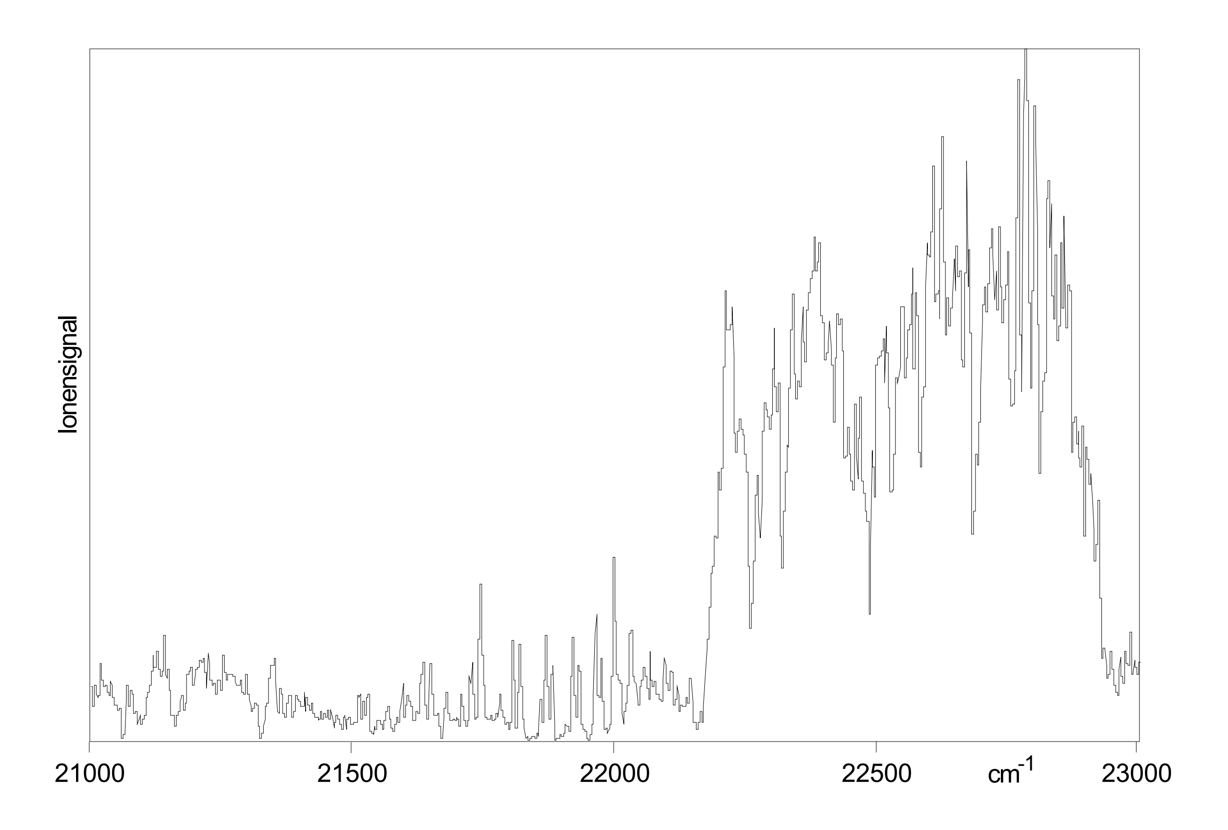


Abbildung 51: Spektrum von 115 In 5p $^2P^0_{3/2}$, Pumplaser 27379.2 cm^{-1}

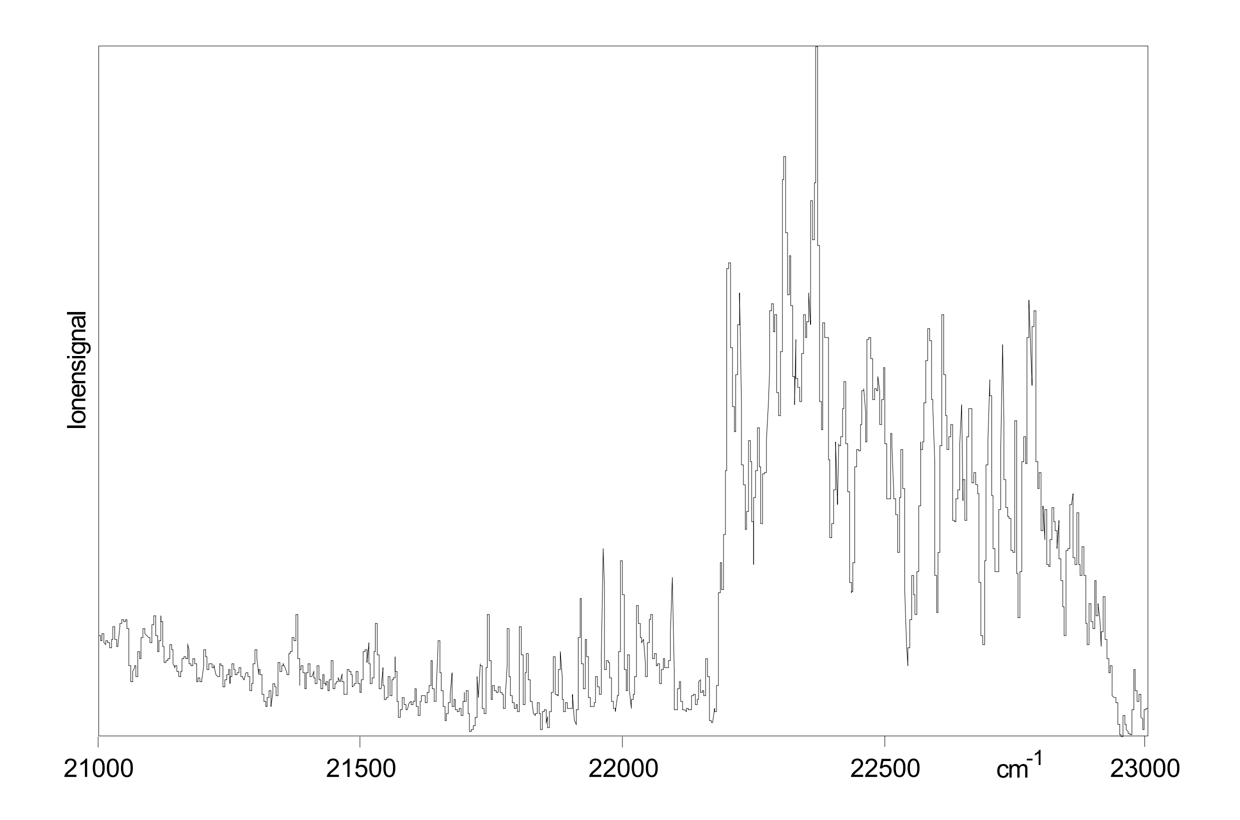


Abbildung 52: Spektrum von 115 In 5p $^2P^0_{3/2}$, Pumplaser 27452.9 cm^{-1}

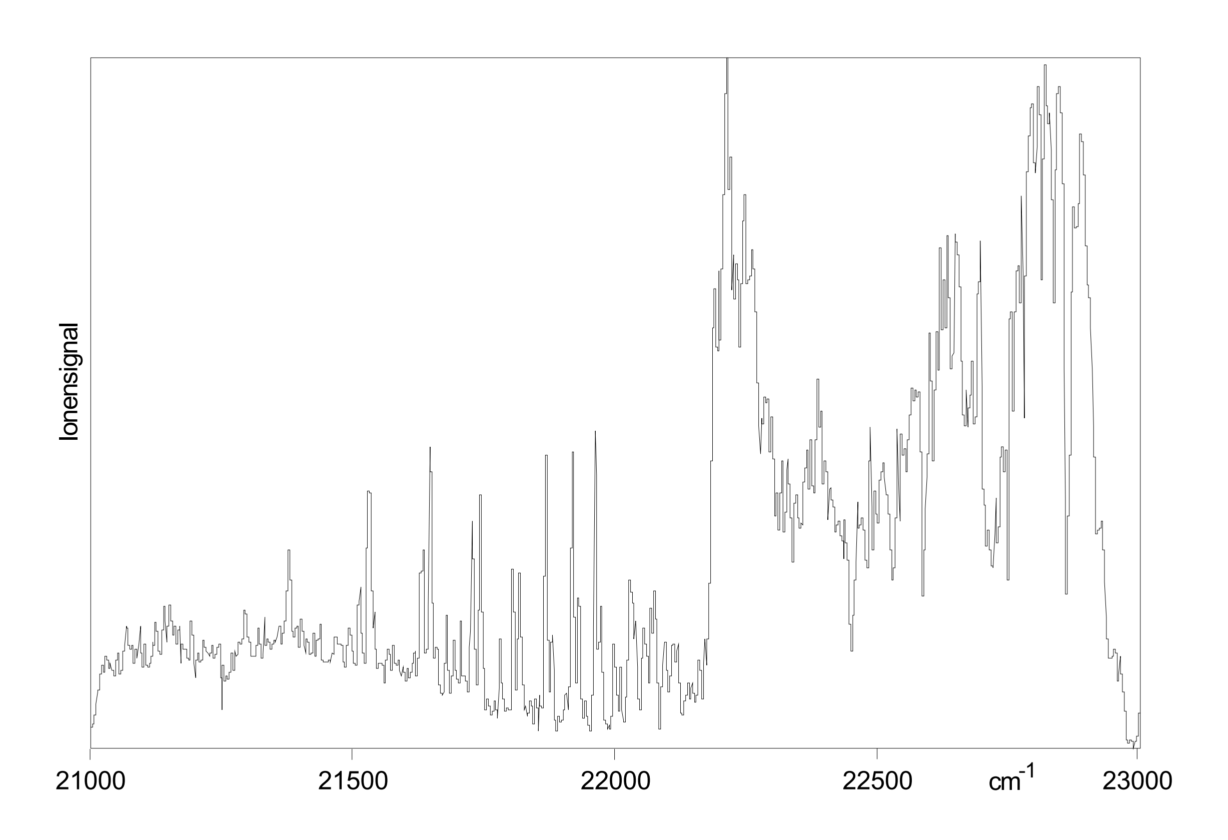


Abbildung 53: Spektrum von 115 In 5p $^2P^0_{3/2}$, Pumplaser 27713.7 cm^{-1}

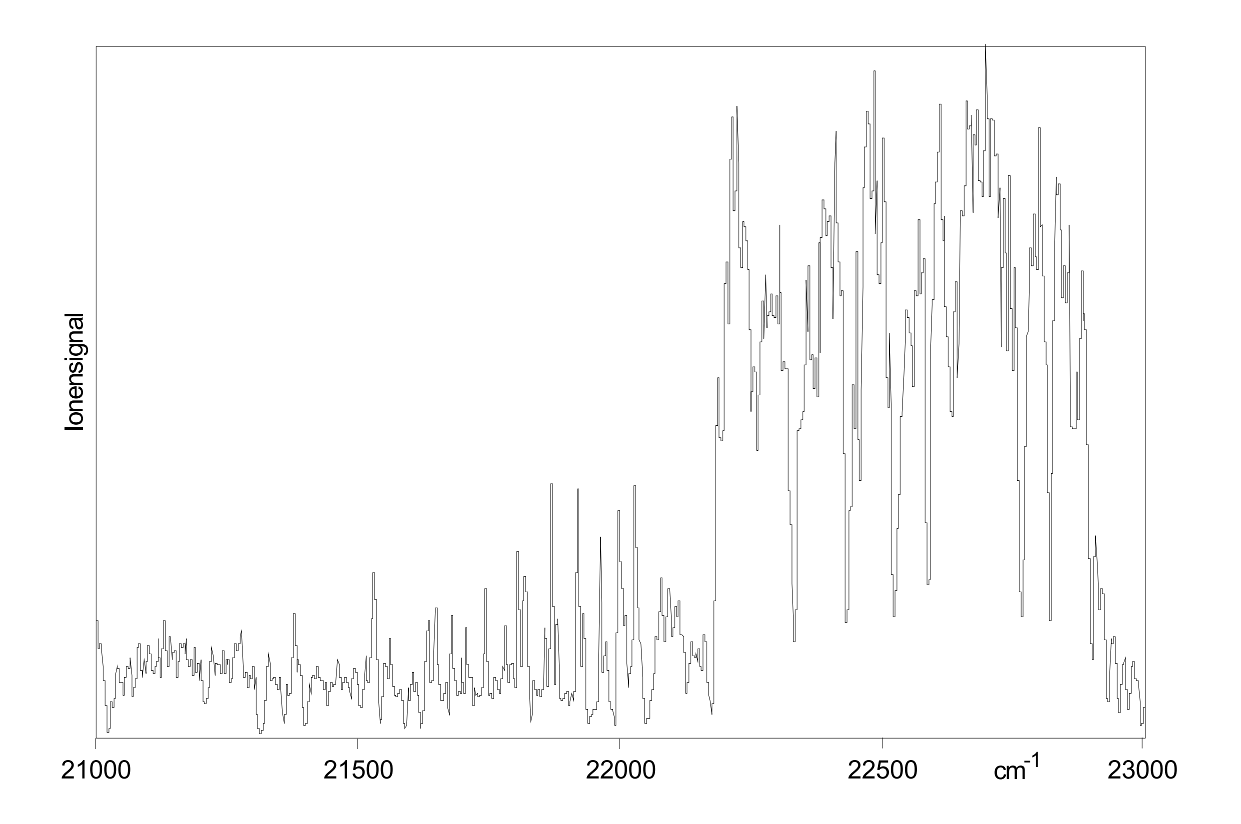


Abbildung 54: Spektrum von 115 In 5p $^2P^0_{3/2}$, Pumplaser 27713.7 cm^{-1}

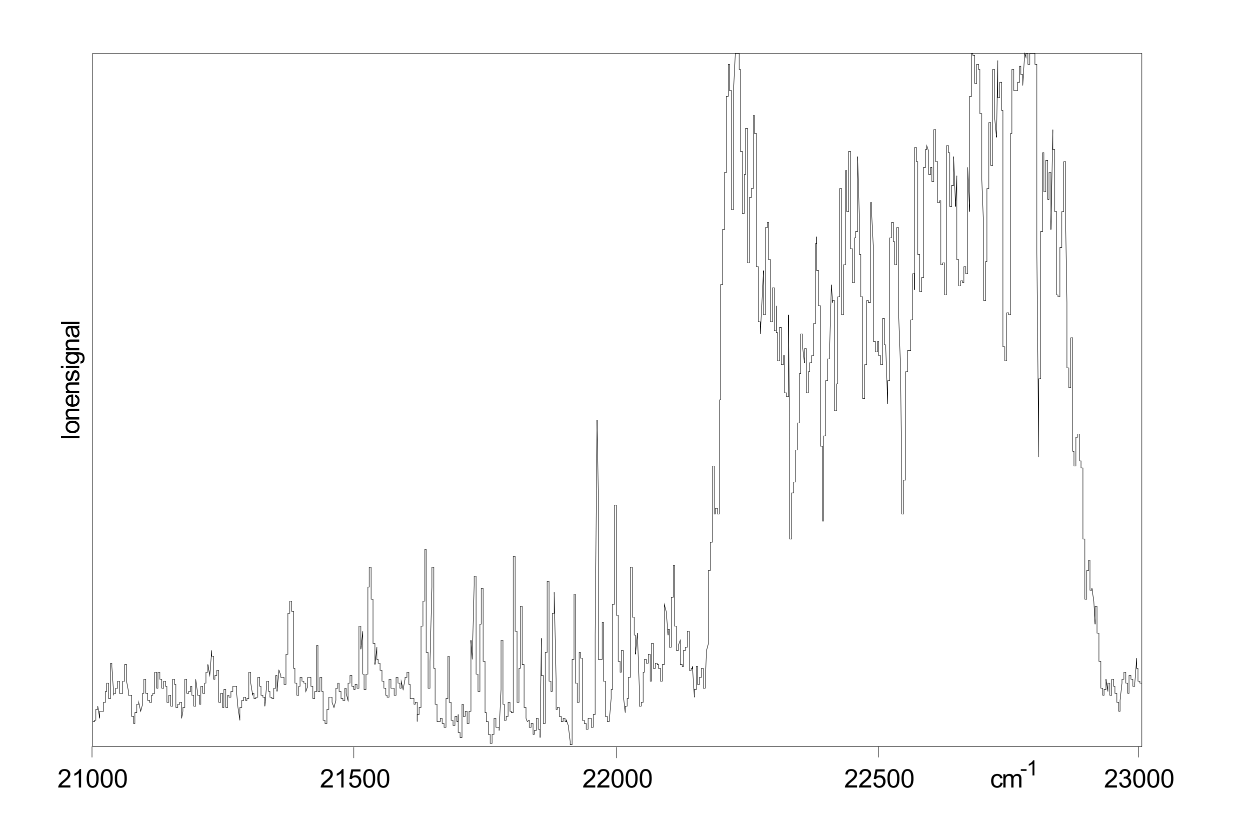


Abbildung 55: Spektrum von 115 In 5p $^2P^0_{3/2}$, Pumplaser 27769.2 cm^{-1}

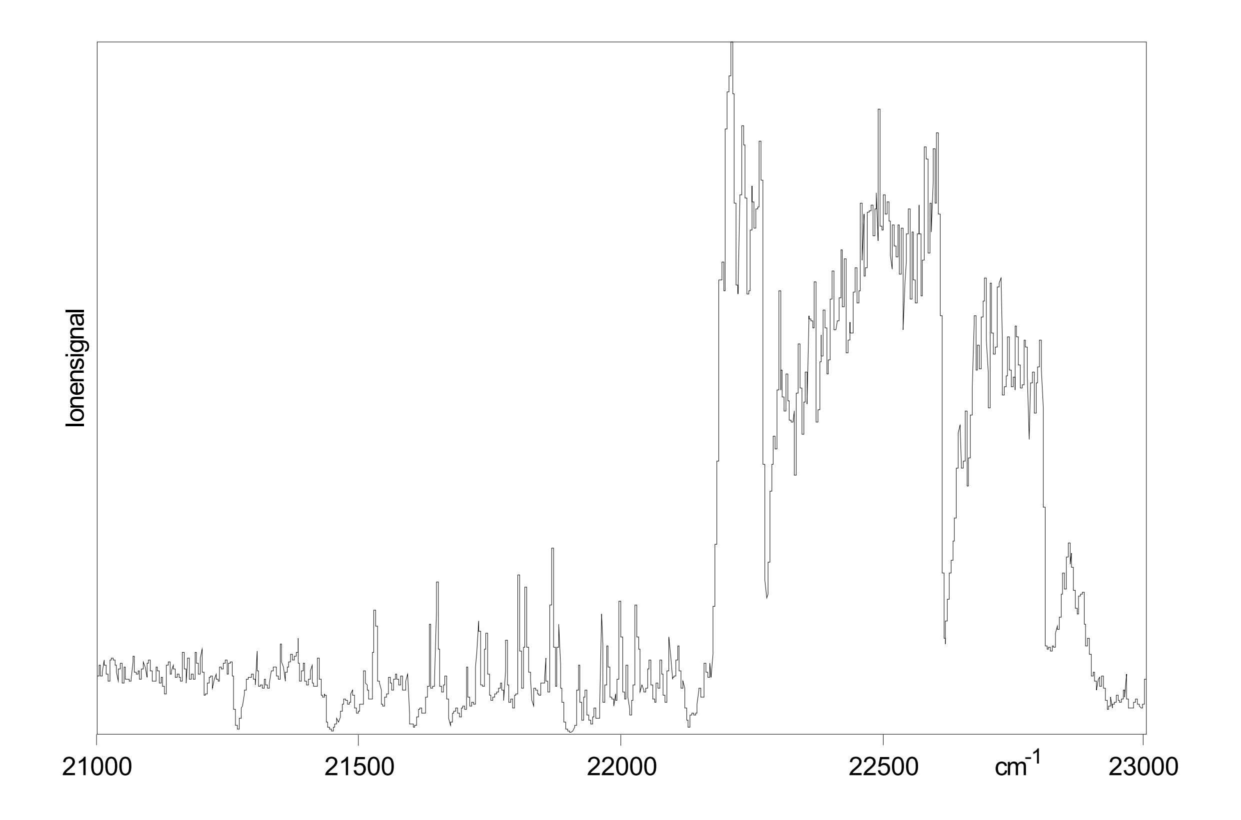


Abbildung 56: Spektrum von 115 In 5p $^2P^0_{3/2}$, Pumplaser 27900.0 cm^{-1}

Publikationen

Publikation

Dipole Moment Function of LiF and LiCl Obtained from the Herman-Wallis Analysis: A Comparative Study with the MBER data“

F. Ito, P. Klose, T. Nakanaga, H. Takeo and H. Jones, J. Mol. Spec. 194,17-21 (1999)

Tagungsbeiträge

The 14th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, 1996, Prag

High Resolution Diode-Laser-IR-Spectra of CdH

P. Klose, H. Jones (Posterbeitrag)

The 15th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, 1998, Prag

Dipole Moment Function of LiF and LiCl Obtained from the Herman-Wallis Analysis: A Comparative Study with the MBER data

F. Ito, P. Klose, T. Nakanaga, H. Takeo and H. Jones (Posterbeitrag)

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Harold Jones für die interessante Themenstellung, für die Betreuung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Doktorarbeit und für die Ermöglichung des Forschungsaufenthalts am National Institute for Advanced and Interdisciplinary Research (NAIR) in Tsukuba, Japan.

Für die Betreuung meines Aufenthalts am NAIR danke ich Herrn Prof. Harutoshi Takeo. Herrn Dr. Fumiyuki Ito danke ich für seine gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Der Forschungsaufenthalt am NAIR wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziell unterstützt.

Meinen Büro- und Laborgenossen, den Herren Dipl. Phys. Theo Engst und Dr. Johann-Georg Jäckel danke ich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und ihre Unterstützung durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dipl.-Ing. Michael Elsner danke ich für seine Hilfe bei den vielfältigen Problemen mit der Elektronik.

Allen nicht namentlich genannten Mitgliedern der Abteilung Chemische Physik bin ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft dankbar.

Bei meinen Eltern, meinen Schwestern und vor allem bei meiner lieben Frau Daniela möchte ich mich ganz besonders herzlich bedanken. Ihr habt mir Kraft und Unterstützung gegeben wann immer ich sie gebraucht habe.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt zu haben und keine weiteren, außer den angegebenen Hilfsmitteln verwendet zu haben.

Teufen, den

Peter Klose